

Les propriétés chirales de la matière vivante et la physique quantique*

A. LAFORGUE

Laboratoire de Mécanique Ondulatoire Appliquée

BP 347 - Université de Reims

51062 Reims Cedex

RESUME. Les structures droites et les structures gauches existent dans les cristaux, dans les molécules, et dans la matière vivante. La chiralité a joué un grand rôle dans l'histoire des Sciences (microbiologie, optique électromagnétique) et leur philosophie (pensée de Pasteur, principe de Curie) ; on l'a retrouvée au niveau des interactions élémentaires (violation de la parité). Sa reproduction est l'objet de la chimie asymétrique. Le caractère chiral se conserve au-delà de la vie de la molécule comme les informations biologiques au-delà de la vie de l'individu.

Pour la mécanique quantique la molécule chirale est d'abord un scandale puis acquiert un statut théorique grâce à son environnement lumineux ou matériel. Elle ouvre peut-être des perspectives sur le passage du quantique au classique.

L'origine de la chiralité moléculaire qu'on ne peut affirmer antérieure ou postérieure à celle de la matière vivante a fait l'objet de théories physiques dont nous examinerons quelques-unes, reposant sur un hasard initial ou inscrites de façon permanente dans les lois de la nature. Nous proposons un calcul de collision électron-molécule, modélisant une hypothèse qui ferait dériver la chiralité de la matière vivante de la chiralité de l'espace. Nous essayons, en examinant le cas des molécules diamagnétiques et des molécules paramagnétiques, d'expliquer la non-reproductibilité des expériences tendant à démontrer cette hypothèse qui ont été tentées. Nous commentons à partir de l'évolution moléculaire dans la biosphère.

Outre ces idées, exprimées dans une conférence au séminaire de la Fondation (7 Janvier 1987), le présent travail essaie d'élucider par des calculs théoriques la nature de la brisure chirale. Plus

* Travail présenté au séminaire de la Fondation Louis de Broglie le 7 janvier 1987

généralement il montre sur des exemples fondamentaux la comptabilité des brisures de symétrie avec les lois de conservation de la mécanique quantique. La molécule chirale apparaît comme un niveau d'organisation à la limite de la matière inanimée et de la matière vivante. La suite des niveaux d'organisation dériverait d'une suite de brisures qui serait l'aspect majeur du phénomène d'organisation.

ABSTRACT. Chirality exists at the sub-atomic level (parity-violation). Molecular chirality has played a major role in science. We discuss (§I) its importance in the fields of biology, of symmetry breakings, of asymmetrical interactions between light and matter and finally of asymmetrical universe. Since the chiral molecule does not have the symmetries of the molecular Hamiltonian, we consider it as a pseudostationary state, governed by the evolution equation, not the amplitude equation. That is sufficient to predict new experimental phenomena (§II).

The production and reproduction of the chirality information is analogous and linked to life process (§II 1).

The stability domains of the asymmetrical molecule are represented in Fig. 1. The Path of Easiest Destruction and Inversion is introduced and represented in two cases in Fig. 2. We comment upon the breaking of the domain of stability (§II-1-3) from the oscillating molecule to the chiral molecule.

After reviewing (§II-1-4) the chiral properties with respect to light – and electron – optics, we examine the history of the status of the chiral molecule in quantum mechanics (§II-2). In this paper a chiral molecule is autonomous with respect to its antipode and belongs to a chiral level, higher in organisation than the molecular level.

We point out (§II-2-1) that, for the most part, existing molecules are in pseudostationary states (fig. 3); in the endothermic case, the molecule is a free state, with a very slow destruction expressed in equations (3,4). In §II-2-2 the equations (7) are written for the exothermic oscillating molecule but in the endothermic case replaced by equation (9). From this later, we derive the probabilities written in equation (10) in the one or in the other potential well and the (11) averaged probability over a period. The optical parity is expressed in equations (12,13). The (14,15) asymptotic value permits as to calculate chirality as a function of the inversion and destruction times.

The calculus of the interaction chirality takes place in §II-2-4. Chiral interactions, which are supposed to be equivalent to a measurement, oblige a molecule in evolution to appear in a state of definite chirality. That delays the chiral inversion (§II-3). An error potential characterises the chiral molecule and explains its special properties (§II-3). The question is asked if the oscillating treatment of §II-2-2

is reliable and it appears that an aperiodic solution could be more realistic. Despite this difficulty, experimental predictions are given (§III-3-3) and a global understanding of the chiral molecule is proposed (§II-4).

The next part is devoted to the origin of the chirality which cannot be demonstrated to precede or to follow the origin of life. After reviewing asymmetrical interactions (§III) and deformations (§III-1), we show the necessity of the breaking by autocatalysis and initialisation (§III-2-2). We refer to the theories (§III-2-2) based on chance or on the natural laws; we examine the difference of chemical potential between two enantiomers (§III-2-3), then the enantioselective radiolysis (§III-2-4). Taking into consideration diamagnetic and paramagnetic molecules, we discuss works in this later field and we comment upon them, referring to the molecular evolution (§III-3).

This paper stresses the emergence of a chiral level at the frontier of living and non living matter.

The chiral breaking is an element if a set of breakings whose order shows the effect of the organisation process (§IV). The following are of interest: the fissuration of space as propagation of the corpuscule, identified with the spite of the fissure, the subatomic breakings defined by symmetry groups, the breaking of translation symmetry leading to the atom and the rupture of spherical symmetry known as hybridization. At a higher level than the chiral level, the breaking of helix displacement in the polymers give rise to the memory by macromolecules. Then begins the wellknown set of biological levels. After discussing how quantum mechanics permits breakings (§IV-2), a view of the Universe is presented as a set of levels stratified by breakings whose chiral is a good model.

I - INTRODUCTION

L'activité optique moléculaire découverte par Biot [1] a conduit Pasteur à découvrir la chiralité moléculaire [2ab], à concevoir l'asymétrie de l'Univers et à considérer la vie comme une expression privilégiée de cette asymétrie. On peut rattacher [3] cette doctrine à l'enseignement des philosophes antiques : la filiation est analogue au rapport de l'atomisme antique à l'atomisme expérimental.

Du reste, le principe de l'atomisme intervient aussi dans la découverte de Pasteur. Lorsque vers 1850, il parvient à séparer à la pince les acides tartriques droit et gauche, la structure précise des molécules n'est pas encore connue mais elles sont regardées comme un modèle réduit du cristal, ce qui se montrera une extrapolation efficace en ce qui concerne leurs dissymétries.

Une conclusion à laquelle arrive Pasteur est que seuls les organismes vivants peuvent produire la chiralité. Mais il note que si la chimie du vivant semble différente de celle du laboratoire c'est faute de faire agir au laboratoire les forces dissymétriques [4]. Il n'y a pas de contradiction si on remarque que l'observateur est un être vivant. Ce mode de raisonnement qui inclut l'observateur dans le phénomène est celui qui va devenir avec Einstein la règle en Physique théorique.

Le lien entre la matière vivante et la chiralité est aujourd'hui considéré comme si constant que des auteurs ont proposé la recherche de molécules chirales comme détecteur de vie éventuelle hors de la terre [5,6b].

Dans une étude récente [7] nous considérons la molécule chirale comme un modèle offert par la nature dans lequel, sur un unique bit d'information peuvent agir des opérateurs biologiques fondamentaux. Elle serait un niveau d'organisation de la matière plus élevé que la molécule inactive dont elle dérive par une brisure de symétrie.

Cette brisure de symétrie confère à la molécule chirale un ensemble de propriétés qui par sa richesse la différencie autant d'une molécule inactive, qu'une molécule inactive diffère d'un atome. Ses propriétés additionnelles [8ab] se manifestent dans les interactions avec la lumière polarisée ou non polarisée ; elles peuvent être étendues à toute onde de matière liée à un corpuscule doué de spin, en considérant que le *principe fondateur de la mécanique quantique, l'analogie de l'onde lumineuse et de l'onde matérielle, est vrai dans le domaine des spins*. Il faut y ajouter ses interactions avec les autres molécules, chirales ou non chirales, et les solides doués ou non de la chiralité.

Mais la chiralité n'est qu'un aspect de l'asymétrie de l'Univers ; les diverses asymétries peuvent ou non interagir entre elles, interaction aboutissant ou non à la brisure. L'astronomie est asymétrique. Pasteur eut l'idée d'éclairer une plante au moyen d'un dispositif d'horlogerie de manière qu'elle voie le soleil se lever à l'ouest et se coucher à l'est et n'observa pas l'inversion du pouvoir rotatoire de ses produits de synthèse. Il n'y a donc pas d'interaction entre ces deux ordres de phénomènes. Le magnétisme est asymétrique : une substance soumise à un champ magnétique présente un pouvoir rotatoire [8c] mais celui-ci se renverse avec le champ. Il y a donc interaction mais pas de brisure. L'électromagnétisme est asymétrique et la lumière circulairement polarisée permet la synthèse asymétrique absolue [9a,b]. Il y a brisure de symétrie de la molécule. Lee et Yang [10] ont retrouvé l'asymétrie de

l'Univers à partir de la violation de la parité dans les interactions faibles étendue par la suite [11 à 13] à d'autres lois fondamentales. On discute depuis trente ans si ces lois sont à l'origine d'une discrimination chirale et peuvent avoir initialisé directement ou indirectement la chiralité de la matière vivante.

Il résulte de ce qui précède que la matière vivante concerne, et spécialement dans son asymétrie, la physique théorique.

1) L'existence même de la molécule chirale a constitué une énigme. Nous avons donné récemment [7,14,15] une théorie de la brisure chirale fondée sur les principes de la mécanique quantique et les prévisions expérimentales auxquelles elle conduit. Nous voudrions ici reprendre cette théorie en termes quantitatifs.

2) Le principe fondateur de la mécanique quantique, étendu aux spins, semble incomplètement exploité et les interactions avec les ondes de lumière et de matière de la molécule chirale diamagnétique ou paramagnétique insuffisamment calculées ; il en est de même de ses interactions avec les molécules et les solides.

3) La brisure chirale est un modèle qui invite à une réflexion sur l'ensemble des brisures de symétrie [15] dans la matière inanimée ou vivante, la première à considérer étant celle de la biosphère qui conduit à la pureté optique. Le problème de l'origine de la chiralité sur terre doit s'appuyer sur cet ensemble d'études préliminaires des paragraphes II-2 et II-3.

4) Le principe de l'occurrence de brisures spontanées de symétrie concerne au plus haut degré la physique quantique, car cette dernière apparaît, sous un certain jour, comme une théorie de la conservation des symétries. En raison de la subtilité même de la théorie quantique, chaque brisure doit probablement recevoir une explication spécifique. Une de ces brisures [15] semble déterminer un saut de complexité reliant deux niveaux d'organisation de la matière inanimée ou vivante.

5) Enfin nous devons réfléchir sur une remarque épistémologique faite initialement. L'extrapolation de Pasteur, du cristal vers la molécule, était fautive dans la mesure où la molécule d'acide tartrique n'était point semblable à un cristal, mais efficace dans la mesure où elle comportait une brisure de symétrie semblable. Si l'extrapolation faite par la mécanique ondulatoire du macroobjet vers le microobjet n'est pas correcte, comme il a été remarqué par Heisenberg et de nombreux auteurs, nous suggérons d'extrapoler depuis la brisure d'homogénéité de l'espace

due au macroobjet vers une brisure semblable d'homogénéité de l'espace qui serait la réalité du corpuscule.

Le Chapitre II sera consacré à la description de la chiralité moléculaire et à l'analyse quantique de la brisure chirale, le chapitre III à discuter les interactions de l'asymétrie moléculaire avec d'autres asymétries pour les appliquer aux discriminations possibles de la chiralité, le chapitre IV à situer la brisure chirale dans une suite d'asymétries de la matière en relation avec les niveaux d'organisation. Enfin nous essaierons de montrer en conclusion comment la nécessaire conciliation des lois de conservation exprimées par la physique quantique avec le principe de l'occurrence de brisures spontanées conduit à une morphogénèse de l'Univers englobant la matière inanimée et vivante.

II - LA CHIRALITE MOLECULAIRE

La symétrie moléculaire est un exemple d'application du Principe de Curie [2a]. Une molécule qui est identique à sa propre image dans un miroir n'a pas de pouvoir rotatoire ; une molécule qui est différente de sa propre image dans un miroir sera ou non douée de pouvoir rotatoire ; si oui, on peut alors séparer deux énantiomères doués de pouvoirs rotatoires opposés ; sinon il existe une seule molécule ; du point de vue quantique cette molécule présente un état fondamental symétrique et un premier état excité antisymétrique ; la superposition de ces deux états donne lieu à une oscillation de fréquence correspondant à l'énergie d'excitation ; cette oscillation a lieu entre les deux géométries d'équilibre, images l'une de l'autre. On sait que la molécule oscillante peut être utilisée comme horloge atomique ; son évolution répétitive sera dite ici le "fonctionnement" de la molécule. Ses deux géométries d'équilibre peuvent ou non être superposables ; si elles ne sont pas superposables elles intéressent la présente étude.

Dans l'ensemble des molécules, le passage de l'oscillation à la chiralité doit être considéré [7,14,16] comme un mécanisme de brisure [17a] mais la molécule brisée est une énigme pour la physique quantique [17b à 19] car elle a perdu les symétries de l'Hamiltonien. L'existence de la molécule chirale a parfois entraîné le recours à l'environnement lumineux ou matériel [20], qui modifie l'Hamiltonien si peu que ce soit. On l'a aussi interprétée comme passage [17a] du quantique au classique pour un seul degré de liberté.

Sans proposer d'altération aux principes de la mécanique quantique ou à l'expression de l'Hamiltonien gouvernant la molécule, nous l'avons

caractérisée comme un état pseudostationnaire [7,14,15] (et non comme un état propre de l'Hamiltonien) dont la lente évolution était compatible avec une symétrie différente de celle de l'Hamiltonien. Sur cette base, nous avons prédit [7,14,15] trois phénomènes expérimentaux.

1) *De courtes durées de vie pourraient être observées pour des molécules actives.*

2) *De longues périodes d'oscillation* pourraient mettre en évidence qu'un passage difficile de l'un à l'autre énantiomère n'est pas susceptible à lui seul de briser la symétrie.

3) *La transformation de molécules oscillantes en molécules chirales* par un environnement catalyseur ou réactif pourrait être observée. (Nous ne mentionnons que pour mémoire la transformation inverse qui est depuis longtemps revendiquée par la mécanique quantique).

II-1 Synthèse asymétrique et molécule chirale

La synthèse asymétrique absolue a été réalisée par la lumière polarisée avec ou sans champ magnétique [9ab]. La synthèse asymétrique par les électrons polarisés n'a jamais été réalisée semble-t-il [24,25] en dépit de l'importance de l'enjeu [15].

En raison des faibles rendements de la synthèse [26], la source pratique d'asymétrie réside dans les molécules naturelles. La reproduction de la molécule chirale ou l'élaboration d'une molécule chirale nouvelle est l'objet de la *Chimie asymétrique*. Si une telle molécule est entrée dans une synthèse asymétrique comme réactif ou comme catalyseur son caractère chirale s'est donc conservé [7,15] au-delà de sa vie individuelle. On peut y voir une analogie avec les informations biologiques susceptibles de se transmettre au-delà de la vie de l'individu s'il a une descendance. *La "mort" des molécules est une condition de la conservation du caractère chirale*. D'autre part avec une faible quantité de réactif on peut fabriquer une quantité quelconque de molécules actives. (Cette chimie asymétrique se trouve mise en oeuvre dans les processus vitaux [27,28] où elle satisfait aux exigences de la multiplication et de la conservation de la spécificité, encore que des mécanismes plus précis concourent à la conservation de la pureté optique).

II-1-1 Domaines de stabilité

Plus la durée de vie du réactif aura été courte, moins il aura eu de chance de se racémiser et de compromettre la pureté optique. En

effet une molécule est définie à l'intérieur d'un domaine de stabilité ou de pseudostabilité ; elle peut en sortir sous l'action d'un réactif ou par des réactions d'isomérisation et de dissociation. Chacune de ces réactions est contrôlée par une barrière de potentiel. Nous avons schématisé sur la figure 1 la stabilité de la molécule asymétrique.

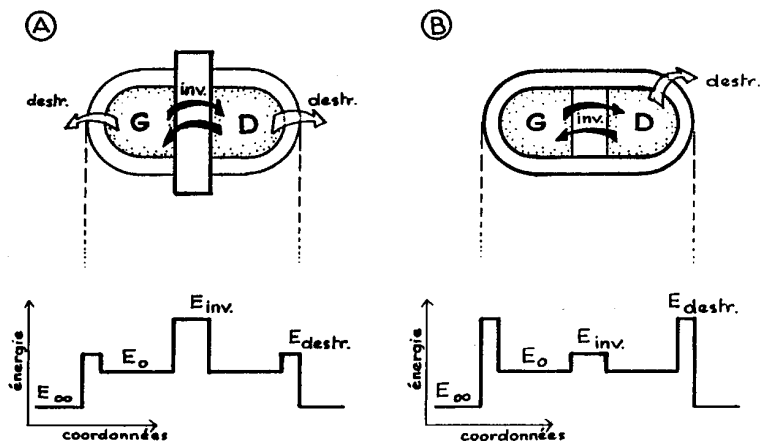


Figure 1. Domaines de stabilité.

La molécule oscillante (cas B) possède un domaine global de stabilité pour les deux formes, contenant deux domaines de plus grande stabilité pour l'une et l'autre ; la molécule chirale (cas A) permet de définir une durée de vie, la même pour chacun des deux énantiomères *g* et *d*, contrôlée par des barrières identiques de plus facile destruction ; dans le cas B la durée de vie de la molécule asymétrique est contrôlée par la barrière commune de plus facile destruction. La brisure de symétrie est celle du domaine de stabilité qui devient non connexe quand on passe de B en A.

II-1-2 Condition d'activité optique

Quelle est la condition suffisante pour qu'une molécule possède un pouvoir rotatoire ? Le problème, [20] posé récemment, suppose qu'on ait reconnu la brisure entre le fonctionnement oscillant de la molécule inactive et l'existence des énantiomères en tant que molécules. La référence [7] résume la discussion [20,29 à 34] et propose une nouvelle approche reposant sur la notion de *Voie de plus Facile Destruction et Inversion* (Fig2).

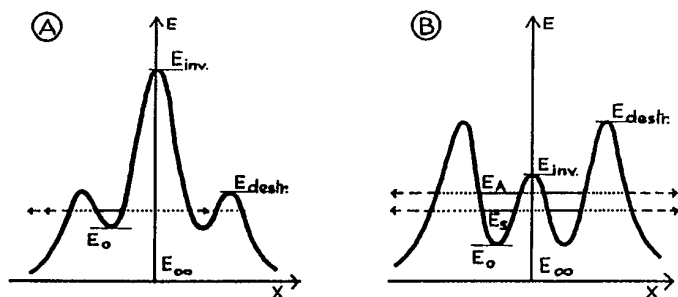


Figure 2. Voie de plus facile destruction et de plus facile inversion.

On considère la fonction d'onde du temps et de la coordonnée d'espace le long de la *VFDI* ; partant d'une localisation initiale dans un puits (disons *g*), au bout d'un temps très long on observera l'annulation de l'onde partout ; pendant un temps inférieur une organisation presque stationnaire de l'onde apparaîtra (cela exprime que la molécule est pratiquement stable) ; enfin pour des temps intermédiaires, on peut attendre, soit une oscillation amortie entre les deux puits (B), soit un lent écoulement à travers la barrière d'inversion de l'onde dans le puits droit, qui s'en vide à mesure à travers la barrière de destruction (A). Cette destruction quantique n'est pas modifiée, pour l'essentiel, si un effet thermique intervient en facilitant le franchissement des barrières.

Le caractère pseudostationnaire n'est pas une propriété spécifique de la molécule asymétrique ; il est partagé par l'immense majorité des molécules organiques que nous pourrions figurer par une cuvette de potentiel entourée d'une barrière de destruction qui la sépare d'un niveau inférieur d'énergie. Il explique seulement que, dès lors que l'asymétrie de structure confère à la molécule une oscillation elle soit apte à la séparation des deux états géométriques.

II-1-3 Structure de la molécule chirale

Ce qui précède entraîne l'existence de la molécule chirale. Etat pseudostationnaire, elle possède néanmoins un domaine propre de stabilité et très peu de chance d'évoluer vers son énantiomère, comme le montrent la brisure de symétrie de la biosphère et la capacité de la chimie asymétrique. Sa stabilité peut être très grande (plus d'un milliard d'années pour l'alanine par exemple ont été prédits).

L'asymétrie moléculaire est une propriété globale. Pourtant on a pu cataloguer des motifs asymétriques conduisant usuellement à la rupture de symétrie génératrice des propriétés chirales, *les chromophores d'activité optique* [35, chap. I]. Ils peuvent être cumulés [36].

La substitution isotopique peut conduire à des molécules asymétriques. Les exemples les plus connus [35 : vol. I pp. 190 et suiv] concernent D, T, O^{18} . La molécule chirale n'a donc pas avec ses atomes constituants la même relation que la molécule inactive puisqu'elle exalte leur différence au lieu de l'effacer.

II-1-4 Propriétés de la molécule chirale

La molécule chirale est détectée par son activité optique ; l'explication du pouvoir rotatoire a été donnée par Fresnel [21]. La lumière polarisée, soit à gauche soit à droite a deux indices de réfraction différents (donc deux vitesses de propagation différentes). Les indices de réfraction et d'absorption étant liés, la lumière circulairement polarisée interagit différemment avec les substances droites et gauches [22,23] qui absorbent inégalement un rayon droit ou un rayon gauche : c'est *le dichroïsme circulaire*. Corrélativement, on observe la *dispersion rotatoire*, c'est-à-dire la variation rapide avec la couleur du pouvoir rotatoire dans la bande d'absorption et à son voisinage.

L'interaction de la lumière polarisée avec la molécule manifestée par le dichroïsme circulaire peut se borner à une diffusion dépendant du spin ou aller jusqu'à la destruction énantiosélective des molécules. Synthèse asymétrique et radiolyse stéréospécifique sont phénomènes réciproques. Un calcul de mécanique quantique conduirait aux mêmes probabilités pour l'interaction élémentaire.

On doit postuler les phénomènes correspondants en optique corpusculaire. Une substance chirale doit déterminer la rotation du plan de polarisation des électrons (ou de toutes autres particules douées de spin) linéairement polarisés, cette rotation étant due à un inégal ralentissement des ondes de matière circulairement polarisées à gauche ou à droite. Corrélativement les électrons (ou toute autre particule douée de spin) tournant à droite ou à gauche subissent une interaction différente avec les molécules constitutionnellement ou temporairement chirales, donnant lieu à un dichroïsme circulaire électronique (de constitution ou induit). Cette interaction peut se borner à une diffusion dépendante du spin, expérimentalement observée [37] ou aller jusqu'à la destruction énantiosélective, dont le phénomène réciproque serait une synthèse

énantiosélective encore jamais observée. Certains auteurs [38] ont estimé un moment magnétique de la molécule chirale (à environ un magnéton de Bohr pour les amino-acides en solution aqueuse) sans toutefois chercher à le mesurer (ou à le calculer par la chimie quantique). Les propriétés chimiques que nous envisagerons plus loin de la molécule chirale doivent aussi tenir compte des “forces dissymétriques” au sens de Pasteur. Au total, avec des propriétés plus nombreuses et plus complexes que celles de la molécule inactive, la molécule chirale correspond à l’idée d’un niveau plus élevé d’organisation de la matière.

II-2 Traitement quantique de la molécule asymétrique

Nous avons montré au §II-1-1 que la molécule asymétrique relève de la mécanique quantique dépendant du temps : si la molécule est oscillante, il est important de décrire mécaniquement cette oscillation pour comprendre les propriétés moléculaires ; si la molécule est chirale, la notion d’état pseudo-stationnaire est indispensable pour lever l’exigence de symétrie du système quantique. Le traitement reposera sur l’équation d’évolution de Schroedinger

$$\hat{E}\psi_{(x;t)} = \hat{H}\psi_{(x;t)} \quad (1)$$

où x représente une configuration d’espace des noyaux et des électrons et t le temps ;

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

est l’opérateur de dérivation par rapport au temps exprimé dans les mêmes unités d’énergie que $\hat{H}$ et rendu hermitique comme $\hat{H}$ au moyen de la multiplication par i .

Le §II-1-2 concernait le traitement à une seule variable x le long de la *VFDI*. Ce traitement peut être rendu quantitatif [39a]. Nous allons maintenant envisager le traitement sur l’état quantique global.

II-2-1 Etats liés et états libres moléculaires

On peut classer les niveaux d’énergie d’une molécule par rapport à l’énergie de la molécule dissociée en niveaux exothermiques plus profonds et endothermiques plus élevés Fig. 3.

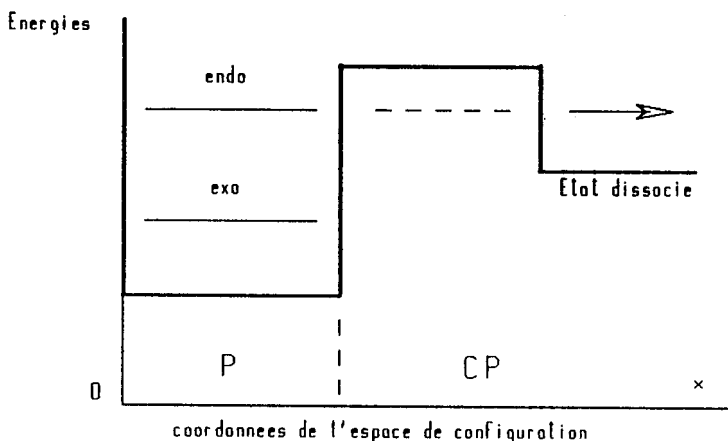


Figure 3. Molécule exothermique et molécule endothermique.

Les premiers existent rarement, en particulier en ce qui concerne les molécules organiques. Les niveaux endothermiques existent toujours. Ce sont en toute rigueur des états libres mais l'état fondamental a une durée de vie si longue dans son puits que son traitement comme état stationnaire est choisi par la chimie quantique dans la généralité des cas. La théorie de la molécule oscillante est une exception. Nous laissons de côté le cas de la dynamique interne de rotation [39b].

Un état fondamental d'une molécule exothermique symétrique a pour fonction d'onde :

$$\psi_{exo}(x, t) = e^{\frac{-i}{\hbar}Et} \phi_{(x)} \quad , \quad \langle \phi_{(x)} | \hat{H} | \phi_{(x)} \rangle = E \quad (2)$$

x désignant un point de l'espace de configuration.

$$\phi_{(x)} \equiv \psi_{exo}(x, 0) \quad (2a)$$

Une molécule endothermique ne représente pas un état lié dans son puits de potentiel mais un état libre caractérisé par un courant de probabilité qui franchit la barrière de destruction et se propage jusqu'à l'infini. Sa probabilité de présence $P(t)$ dans son puits $\mathcal{P}$ diminue donc d'une fraction donnée pour un temps donné.

Si

$$\begin{aligned} x \in \mathcal{P} \quad & P(t) = e^{-2\alpha t} \\ x \in \mathcal{CP} \quad & P_c(t) = 1 - e^{-2\alpha t} \end{aligned}$$

$c\mathcal{P}$ représente le complément de $\mathcal{P}$ dans l'espace de configuration. On peut donc écrire la fonction d'onde pseudostationnaire.

$$x \in \mathcal{P} \quad |\psi(x, t)|^2 \int_{\mathcal{P}} dx = e^{-2\alpha t} \quad (3)$$

$$x \in c\mathcal{P} \quad |\psi_c(x, t)|^2 \int_{c\mathcal{P}} dx = 1 - e^{-2\alpha t} \quad (4)$$

On peut faire correspondre à $\psi_c(x, t)$ les ondes qui divergent autour du puits en charriant les fragments de la molécule détruite et sont normalisables [40].

$\psi_{(x,t)}$ est très voisin d'une fonction, stationnaire à chaque instant, correspondant à l'équation (2). Pourtant il faudrait écrire en toute rigueur dans le cas endothermique

$$\psi_{(x,t)} = e^{\frac{-i}{\hbar}} \psi_{(x,0)} e^{-\alpha t} \quad (5)$$

En lui appliquant la relation (1)

$$\hat{H}\psi(x, 0) = (E - i\hbar\alpha)\psi(x, 0) \quad (6)$$

alors que la chimie quantique calcule usuellement les solutions de l'équation

$$\hat{H}\phi_{(x)} = E\phi_{(x)}$$

Il est clair que l'écart $i\hbar\alpha$ est tout à fait négligeable dans le cas à un puits simple

$$\phi_{(x)} \equiv \psi_{(x,0)}$$

Il n'en est plus de même dans le cas d'un puits double ou multiple.

II-2-2 Oscillation moléculaire

Le cas de la molécule *exothermique* symétrique [41a] conduit à la fonction d'onde

$$\begin{cases} \psi_{exo}(x, t) = c_1(t)\phi_1(x) + c_2(t)\phi_2(x) \\ c_1(t) = e^{\frac{-i}{\hbar}Et} \cos \frac{At}{\hbar} \quad , \quad c_2(t) = e^{\frac{-i}{\hbar}Et} \sin \frac{At}{\hbar} \end{cases} \quad (7)$$

$$-A = |\langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle| \quad (7a)$$

$$E = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \quad (7b)$$

ϕ_1 et ϕ_2 étant attachées aux états géométriques observables.

Dans le cas de la molécule *endothermique* il y aura lieu de tenir compte de la dissociation spontanée en distinguant les puits et leur complémentaire Si

$$x \in P_1UP_2 \quad P_{(t)} = e^{-2\alpha t}, \quad x \in (P_1UP_2) \quad P_c(t) = 1 - e^{-2\alpha t} \quad (8)$$

Par analogie avec l'équation (5), nous pouvons proposer, posant $A = a\hbar$

$$\psi_{endo}(x, t) = e^{\frac{-i}{\hbar}Et}(\phi_1 \cos at + \phi_2 \sin at)e^{-\alpha t} \quad (9)$$

L'équation (9) décrit une oscillation amortie et il faut lui associer un courant de probabilité divergent à partir du puits correspondant à l'état

$$\psi_c(x, t) \mid \int_{C(P_1 \cup P_2)} \mid \psi_c(x, t) \mid^2 dx = P_c(t)$$

Si maintenant nous appliquons l'équation d'évolution (1) à l'expression (9) de la fonction d'oscillation amortie, nous généralisons l'équation (6) : on remarquera que les éléments diagonaux sont modifiés par l'amortissement mais que sont conservés les termes non diagonaux qui caractérisent la transition entre deux puits.

II-2-3 Chiralité de destruction

Les probabilités de présence dans l'un et l'autre puits au cours du temps sont respectivement :

$$\begin{aligned} P_1(t) &= \cos^2 at e^{-2\alpha t} \\ P_2(t) &= \sin^2 at e^{-2\alpha t} \end{aligned} \quad (10)$$

La probabilité d'observer l'état ϕ_1 (ou respectivement ϕ_2) au cours de la durée T de "fonctionnement" de la molécule d'état initial ϕ_1 sera :

$$\begin{aligned} P_1(T) &= \overline{P_1(t)} = \frac{1}{T} \int \cos^2 at e^{-2\alpha t} dt \\ P_2(T) &= \overline{P_2(t)} = \frac{1}{T} \int \sin^2 at e^{-2\alpha t} dt \end{aligned} \quad (11)$$

La préférence relative pour ϕ_1 dite encore “*pureté optique*” est :

$$\varpi(T) = \frac{P_1(T) - P_2(T)}{P_1(T) + P_2(T)} \quad (12)$$

$\varpi = 0$ correspondant au mélange racémique, $\varpi = 1$ correspondant à la pureté maximale de ϕ_1 . Son expression est :

$$\varpi(T) = \frac{\alpha[\alpha + e^{-2\alpha T}(a \sin 2aT - \alpha \cos 2aT)]}{(a^2 + \alpha^2)(1 - e^{-2\alpha T})} \quad (13)$$

Lorsque $T = 0$, $T \rightarrow \infty$, $T = K \frac{\pi}{a} \mid K$ entier, $\varpi(T)$ prend la valeur remarquable

$$\varpi_\infty = \frac{\alpha^2}{a^2 + \alpha^2} \quad (14)$$

On constate du reste qu’au bout d’un petit nombre d’oscillations ϖ demeure très voisin de sa valeur limite ϖ_∞ . Introduisons le temps d’inversion $T_{inv} = 2\pi/a$ et le temps de destruction $T_{des} = 2\pi/\alpha$

$$\varpi_\infty = \frac{T_{inv}^2}{T_{inv}^2 + T_{des}^2} \quad (15)$$

Si $T_{des} \gg T_{inv}$, $\varpi_\infty = 0$, $T_{des} \ll T_{inv}$, $\varpi_\infty = 1$.

En conclusion, si l’on passe de l’équation (7) d’oscillation des molécules exothermiques à l’équation (9) d’oscillation des molécules endothermiques, l’existence d’une destruction spontanée $T_{des}^{-1} \neq 0$ détermine une préférence chirale relative ou pureté optique $\varpi(T)$ exprimée en (13) pour la durée T de fonctionnement de la molécule. Après quelques oscillations elle se fixe à la valeur (14) qui indique que la molécule est inactive si $T_{des} \gg T_{inv}$, chirale si $T_{des} \ll T_{inv}$ et que l’on atteint dans les autres cas un mélange statistique d’états. Nous appellerons *chiralité de destruction* ce phénomène dû à une barrière de destruction suffisamment basse. Le cas intermédiaire, en apparence le plus général, doit être considéré comme exceptionnel en raison de la sensibilité des temps de franchissements à la hauteur des barrières.

II-2-4 Chiralité d’interaction

Que signifie durée T de fonctionnement de la molécule oscillante ? Selon les règles de la mécanique quantique, on se retrouve à un instant

“initial” lorsqu’une interaction oblige la molécule à se révéler dans l’état ϕ_1 ou dans l’état ϕ_2 . Postulons qu’il en est ainsi pour les interactions asymétriques. Après une telle interaction la molécule se retrouve dans l’un ou l’autre état ϕ_1 ou ϕ_2 avec la probabilité résultant de la fonction d’onde à l’instant où cette interaction est subie. Nous ferons au chapitre III une revue des événements de cette nature.

Supposons que de telles interactions aient lieu à des temps τ/n les équations (10) sont remplacées par

$$\begin{aligned} P'_1(\tau) &= \cos^{2n} \frac{a\tau}{n} e^{-2\alpha\tau} \\ P'_2(\tau) &= \sin^{2n} \frac{a\tau}{n} e^{-2\alpha\tau} \end{aligned} \quad (16)$$

Lorsque $n \mapsto \infty$ pour une valeur donnée de τ

$$\begin{aligned} P'_1(\tau) &\simeq e^{-2\alpha\tau} \\ P'_2(\tau) &\simeq 0 \end{aligned} \quad (17)$$

La pureté optique définie en 12 est toujours

$$\varpi(\tau) = 1$$

Lorsque le temps d’inversion est fractionné par de multiples interactions chirales obligeant la molécule à se révéler comme un cas pur pour la chiralité, la molécule reste bloquée dans son état initial. Une brisure chirale est due à une fréquence d’interactions plus grande que la fréquence d’inversion quel que soit par ailleurs le temps de destruction. Remarquons enfin que la fréquence d’interaction demanderait à être précisée : elle est très claire en ce qui concerne les chocs d’une molécule donnée avec une autre molécule ou particule asymétrique. Quand l’interaction ne se traduit pas par une collision, peut-on déduire sa fréquence de son énergie ?

Une molécule chirale peut interagir avec le niveau nucléaire (Chap III §III-2). S’agit-il d’une interaction asymétrique obligeant la molécule à se révéler dans un état droit ou gauche ? Dans ce cas l’évolution harmonique de la molécule chirale ne pourrait être suivie sur une durée supérieure à sa demi-période T_{inv} sauf quand cette interaction disparaît. C’est le cas pour les molécules dont l’asymétrie dérive de la substitution isotopique comme *NHDT* [41b].

II-3 La brisure chirale

Il résulte du traitement quantique que nous venons de donner que la brisure peut avoir deux origines.

La chiralité de destruction est le résultat d'une oscillation amortie qui privilégie le caractère droit ou gauche initial.

Une oscillation peu amortie est au contraire observable à condition qu'elle soit très rapide ou que la molécule qui en est le siège soit soustraite aux interactions chirales. Sinon elle doit à chaque interaction se révéler comme droite ou gauche, à proportion du carré de sa fonction d'onde. Par ce processus la chiralité se perd moins vite que dans une oscillation libre, de sorte que les interactions chirales bloquent la molécule dans l'état où sa probabilité de transition est négligeable.

II-3-1 Potentiel complet d'erreur dans la brisure chirale

A un état géométrique d'une molécule oscillante ou à un énantiomère on peut appliquer la théorie du *potentiel complet d'erreur* [42] à l'instant 0. Le potentiel complet d'erreur de la molécule chirale est le potentiel qu'il faut ajouter à l'Hamiltonien pour que la fonction d'onde $\Phi_{(x,0)}$ en devienne fonction propre. Si nous initialisons la fonction d'onde (7) à

$$\Phi_{(x,0)} = \Phi_1 ,$$

alors

$$\mathcal{V}_1(0) = A \frac{\Phi_2}{\Phi_1} \quad (18)$$

Il en résulte une relaxation des électrons et une force agissant sur les noyaux.

Si la molécule est oscillante, selon l'expression (18) le potentiel d'erreur est grand dans le puits 2 où il attire la molécule. Le potentiel d'erreur à l'instant t est le moteur des oscillations [7].

Si au contraire la molécule est chirale elle se trouve dans un état de contrainte représentable par un système de forces intramoléculaires sur les noyaux et de façon plus complexe sur le nuage électronique. Cet état de tension interne est probablement l'une des caractéristiques fondamentales de la molécule chirale.

II-3-2 Insuffisance du traitement quantique par l'équation de Schroedinger

La réalité en raison des effets relativistes ne vérifie pas exactement l'équation de Schroedinger. On peut se demander si la correction relativiste contribue significativement à la brisure chirale.

Les dérivées secondes par rapport aux coordonnées d'espace appellent, dans une mécanique invariante par rapport à la transformation de Lorentz, des dérivées secondes par rapport aux coordonnées de temps. Si l'on parvient en outre à définir un temps de la molécule, l'équation est alors du second ordre par rapport à cette coordonnée, et linéaire. Une équation de cette forme conduit à une discrimination évidente des solutions harmoniques (déjà trouvées) et des solutions apériodiques. La prise en compte de la relativité semble donc bien favoriser la brisure chirale.

Dans une direction analogue, Caillatte [43] fait remarquer que le remplacement de l'équation de Schroedinger par l'équation des télégraphistes conduit à un modèle analogue de la brisure.

Est-il équivalent de considérer l'onde solitonique [44,45,46] émergeant de l'onde de Schroedinger ? Elle aussi donne lieu à une équation de propagation du second ordre par rapport au temps.

Note ajoutée sur épreuves. Une explication non relativiste simple est donnée par le *Principe de correspondance* [14b]. La limite des grands nombres quantiques est au niveau D du sommet de la barrière de destruction. A un niveau d'énergie infiniment peu inférieur à D, la solution classique est oscillante ou apériodique selon que la barrière d'inversion est plus basse (fig 2B) ou plus haute (fig 2A) que D. Dans ce dernier cas il y a deux possibilités équivalentes occupant aléatoirement deux domaines symétriques.

La solution quantique dans le cas oscillant B pourra être écrite sous une forme analogue à (9) mais avec un grand nombre quantique. Dans le cas A, le problème est bien connu : franchissement d'une barrière de forme simple pour un état libre ; sa solution est un effet tunnel aléatoire de probabilité donnée. Par une extension de sens du principe de correspondance, nous pouvons dire que cette solution quantique "correspond" à la solution classique décrite ci-dessus.

Le caractère aléatoire de l'inversion par effet tunnel exprime l'auto-nomie des deux énantiomères. A la brisure classique en deux domaines, correspond une brisure chirale.

On peut imaginer que la molécule parvienne au niveau D par excitation quantique ou thermique, sans supprimer l'oscillation aux premiers niveaux quantiques mais qui devient d'effet négligeable.

II-3-3 Prédictions expérimentales

Le traitement quantique confirme les trois prédictions expérimentales données dans la référence [14] et les précise.

1. Si on peut parvenir à une séparation des énantiomères en un temps très court, on en mettra en évidence ayant une durée de vie très courte montrant qu'une faible barrière d'inversion n'entraîne pas nécessairement un fonctionnement oscillant, spécialement si les interactions chirales sont très fréquentes (par exemple en utilisant un solvant chiral).

2. L'observation d'une évolution harmonique d'une fonction d'onde moléculaire avec une période relative longue nécessiterait de soustraire les molécules aux interactions chirales et de les synchroniser. Ces conditions sont réalisées dans le maser à ammoniac; elles peuvent peut-être l'être pour de plus longues périodes (isolement au sein de cristaux non chiraux, synchronisation).

3. Enfin une molécule oscillante asymétrique apparaîtra comme susceptible de prendre une activité optique si on accélère soit son processus de destruction, soit la fréquence de ses interactions chirales.

II-4 Le statut de la molécule chirale

En conclusion, la molécule chirale a pour origine la synthèse asymétrique absolue par la lumière circulairement polarisée ou la chimie asymétrique des produits naturels.

L'arrangement des atomes confère ou non la symétrie moléculaire. La différence isotopique peut être suffisante pour conférer cette asymétrie. Aux deux volets du principe de Curie correspondent les deux types de molécule asymétrique : oscillante ou chirale. Malgré les propriétés curieuses de la molécule oscillante, une richesse bien plus grande d'effets physiques caractérise la molécule chirale. Ils dérivent d'un potentiel d'erreur bloqué : la molécule n'est pas fonction propre de l'Hamiltonien moléculaire. *Cela est explicable en termes de mécanique quantique* : les molécules endothermiques (la grande majorité) sont *des états pseudostationnaires*, imaginables comme solution de l'équation de Schroedinger si

lente puisse être l'évolution qu'elle décrit (amortissement de l'onde de matière).

Un modèle très simple de molécule asymétrique conduit à envisager l'équilibre sous l'action combinée d'une barrière d'inversion et d'une barrière de destruction. La molécule oscillante possède un domaine de stabilité connexe. L'ensemble des deux énantiomères possède un domaine de stabilité non connexe qui caractérise la brisure de symétrie. La voie de plus facile diffusion et inversion conduit à choisir entre une solution, localisée par les conditions initiales ou délocalisée en raison de l'effet tunnel. Seule la deuxième possibilité serait compatible avec la symétrie de l'Hamiltonien mais l'exigence de symétrie est levée par le caractère pseudostationnaire des molécules endothermiques. La barrière de destruction dépend des catalyseurs et réactifs présents au voisinage de la molécule. *Le passage d'un type à l'autre est alors sous la dépendance de l'environnement.* Cette dépendance est l'une des prédictions fondamentales, réaffirmées dans cet article. Un potentiel d'erreur instantané est le moteur de la molécule oscillante déterminant une oscillation amortie entre deux puits. Un amortissement fort privilégie les conditions initiales. On est conduit à une situation limite totalement oscillante, totalement chirale (ou peut-être mélange des deux) selon les valeurs comparées du temps d'inversion et du temps de destruction. Le cas mélangé, difficile à interpréter est peut-être un artefact. L'insuffisance de l'équation de Schroedinger (liée à la négligence de la correction relativiste) pour définir les conditions de passage d'une solution oscillatoire à une solution apériodique se laisse soupçonner. D'autre part les interactions de la molécule oscillante sont susceptibles de modifier les probabilités d'observation d'une chiralité moléculaire. Ainsi les modalités de la brisure chirale sont la chiralité de destruction et la chiralité d'interaction.

Le potentiel d'erreur bloqué explique l'existence de propriétés chirales inconnues dans le domaine des molécules inactives. Ces propriétés, les "forces asymétriques" de Pasteur concernent l'interaction avec les champs, les particules à spin, les autres molécules ou les surfaces cristallines douées de chiralité. L'optique et la magnéto-optique du rayonnement polarisé circulairement, lumineux ou matériel, la chimie asymétrique et de nombreux effets biodynamiques mettent en jeu ces propriétés. Elles sont conformes à l'idée d'un état d'organisation de la matière plus élevé que celui de la molécule inactive.

Puisque la molécule chirale est susceptible de s'altérer chimiquement ou de s'inverser, on peut reproduire la chiralité et l'espèce chimique

ou l'espèce chimique sans la chiralité ou la chiralité sans l'espèce chimique. La chimie asymétrique permet donc de former l'idée d'une chiralité indépendante de la molécule qui la supporte. Cette situation évoque la transmission des caractères biologiques. La mort des molécules assure la conservation du caractère chiral par une voie opposée à celle de l'éternité des cristaux.

Enfin la brisure chirale est un modèle intelligible d'autres brisures de symétrie spontanées, dont nous allons maintenant nous préoccuper.

III - INTERACTIONS ASYMETRIQUES ET ORIGINE DE LA CHIRALITE

A la lumière de la discussion précédente [47,56] la notion d'univers asymétrique conduit à trois principes. 2 et 3 sont conséquences du principe de Curie.

Principe 1. Des asymétries prennent spontanément naissance.

Principe 2. Il peut exister des interactions entre les asymétries mais elles peuvent aussi ne pas exister, spécialement entre phénomènes d'échelle très différentes.

Principe 3. L'occurrence de brisures de symétrie nouvelles est favorisée par ces interactions.

Diverses asymétries ont rapport avec la chiralité moléculaire et peuvent être prises en compte dans les théories de l'origine de la chiralité. En particulier un lien hautement significatif a été perçu entre l'asymétrie des interactions faibles et l'asymétrie moléculaire et attribué à une interaction physique directe.

D'autre part la chiralité moléculaire interagit aussi avec des niveaux supérieurs d'organisation et on peut mettre en évidence le lien [57,58]. En particulier l'hélicité des macromolécules (droite ou gauche) n'est pas indépendante de la chiralité (droite ou gauche) des monomères [7]. L'interaction de la chiralité du milieu avec l'autoréplication de certains polymères a été constatée [59,60]. Les conditions de stabilité du processus deviennent de plus en plus étroites si la longueur du polymère croît et exigent une pureté optique de plus en plus grande du milieu.

Mais conformément à la seconde partie du principe de Curie la chiralité moléculaire n'interagit pas avec de nombreuses situations asymétriques ou ruptures de symétrie bien que de telles interactions aient parfois été proposées. Tel est le cas de la division cellulaire [61,p.36] et

des causes macroscopiques en général. Tout au plus le champ magnétique favorise-t-il la synthèse par la lumière polarisée.

III-1 Déformation chirale

L'asymétrie d'une molécule peut être seulement actuelle. C'est le cas de la molécule inactive dans un champ électrique (polarisation de l'effet Stark) ou magnétique (effet Faraday) ; la chiralité se renverse alors avec le sens du champ. C'est encore le cas d'une molécule éclairée en lumière circulairement polarisée (chiralité induite). Selon le principe fondateur de la mécanique ondulatoire étendu aux spins, on doit postuler qu'il en est de même pour des molécules placées dans un flux d'électrons (ou plus généralement de particules douées de spin) circulairement polarisées. Pour un environnement chiral (solution, surface absorbante ...), le principe de Curie conduit à soupçonner une chiralité induite, elle aussi temporaire. Une substance soumise à un champ magnétique, si elle n'est pas transparente, présente le dichroïsme circulaire magnétique ; une substance éclairée en lumière circulairement polarisée et douée de chiralité induite présente le dichroïsme circulaire induit. Comme il existe de nombreuses causes de chiralité temporaire et de nombreux effets (photoniques ou corpusculaires) de cette chiralité, il en résulte de nombreuses classes de phénomènes d'interaction asymétriques qui peuvent être postulés ou soupçonnés. Tous n'ont pas été nommés, moins encore calculés, moins encore vérifiés.

III-2 L'origine de la pureté optique de la biosphère

Un seul énantiomère d'un couple existe dans toute la biosphère. Cela constitue la *pureté optique* de la biosphère. C'est encore vrai dans le cas des asymétries moléculaires cumulées (un seul des 2048 isomères de l'acide cholique est un produit naturel [62] ...).

Pour les substances de réserve ou de rejet ; les règles sont moins strictes [35 p222], une distinction absolue entre les deux types de substance ne pouvant du reste être établie [63].

D'autre part l'énantiomère biologique est le même pour chacune des grandes fonctions biologiques, droit pour les sucres, gauche pour les aminoacides. Mais ces règles ont elles mêmes des exceptions : les amino-acides droits sont des exceptions fondamentales [35 p222].

Ce rôle dissymétrique des énantiomères en biologie se manifeste par leur goût, leur odeur, leur toxicité (éventuellement leur pouvoir antibiotique), leur rôle dans la croissance, dans le métabolisme (selon le modèle serrure et clé) [36 et 64].

La rupture de symétrie de la biosphère conduisant à la pureté optique repose surtout sur la reconnaissance des isomères et leur élimination éventuelle ; elle fait partie des mécanismes de défense de l'organisme.

III-2-1 Rupture de symétrie de la biosphère

L'origine de l'activité optique de la biosphère a été l'objet de nombreuses théories résumées dans les références [7,15].

Selon Ulbricht [65] la vie racémique apparaît comme un concept contradictoire ; selon Langenbeck elle serait thermodynamiquement instable et l'évolution devrait accroître son déséquilibre [66]. Morozov [57] et d'autres ont pu construire un modèle mathématique ; la théorie ne fait appel qu'aux deux effets *d'autocatalyse et d'initialisation*. L'autocatalyse résulte d'un ensemble de mécanismes chimiques [68] sélectionnés par les avantages que la pureté optique présente pour les êtres vivants [7] et surtout l'impossibilité de la vie symétrique. Modèle mathématique [69] et mécanismes [60] sont l'objet de discussions. L'initialisation est un problème majeur ayant reçu des solutions multiples, une quarantaine au moins [70]. Certains auteurs ont même recherché non la brisure de symétrie de la biosphère mais une origine abiotique [71] de la chiralité.

III-2-2 Initialisation de la chiralité

Trois voies surtout ont été retenues :

A. Le hasard, ou plus précisément la fluctuation élémentaire. On peut en faire la théorie si chaque énantiomère est plus stable que le racémique [68]. Cette solution a parfois été considérée comme définitive [72]. Mais on n'a jamais trouvé trace d'un événement opposé (pourtant il y a lieu de considérer une hypothèse de Gignoux [73]).

B. La situation chirale à la surface de la terre. Elle est évidente en chaque point ou pour la surface prise dans son ensemble. Il y a lieu de noter [36] que la superposition d'un champ électrique et magnétique uniformes ne crée pas une situation chirale. Le champ de gravitation peut par exemple orienter les molécules amphiphiles par l'intermédiaire des

plans d'eau [38]. Les aimants naturels, le géomagnétisme ont été associés à certaines tentatives [68,74,75]. Depuis longtemps on a constaté et expliqué que la lumière circulairement polarisée à droite et à gauche n'est pas observée en égale abondance à la surface de la terre [81 à 83] ; or la décomposition par la lumière polarisée circulairement est stéréosélective et donc détermine une activité optique. Enfin la polarisation du rayonnement β naturel et probablement l'inégale abondance des cristaux droits et gauches se rattachent à une cause physique fondamentale.

C. L'asymétrie universelle

En effet dès la découverte de Lee et Yang [10] de nombreux auteurs ont proposé l'idée que la chiralité moléculaire était créée par l'asymétrie des noyaux. Nous avons résumé dans la référence [7] diverses tentatives pour trouver l'origine de la séparation des énantiomères dans l'asymétrie des interactions intramoléculaires. Elles concernent soit la très petite différence des énantiomères soit la polarisation du rayonnement β naturel. Nous ferons seulement quelques remarques complémentaires.

III-2-3 Inégalité du potentiel chimique de deux énantiomères

Deux antipodes optiques ne sont pas exactement symétriques et n'ont pas la même masse [53 à 55,84]. Les amino-acides gauches et leurs polymères sont plus stables, avec un faible avantage énergétique. Leur différence de potentiel chimique, entraîne celle de toutes les grandeurs (telles que vitesses de réaction, constantes d'équilibre) dépendant du potentiel chimique. Leur différence de propriétés, longtemps spéculative est devenue expérimentale. Selon des calculs théoriques [85] $\Delta E/RT$ pourrait atteindre 10^{-11} à condition de considérer un métal comme centre d'asymétrie (contre 10^{-17} pour le carbone) ; la sélection chirale pourrait être effective à partir d'une valeur de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-17} . Selon d'autres [86] la sélection chirale se ferait pour un catalyseur prébiotique constitué d'un silicate. Si ϵ est la petite différence d'énergie par molécule, elle est pour un cristal, $0,5n\epsilon$ (n , nombre de molécules du cristal). Si ϵ prend des valeurs de l'ordre 10^{-17} , un cristal de 0,1 mm d'arête conduirait à une préférence statistique de 1 %. Test important de cette théorie, l'inégale abondance des échantillons droit et gauche d'une espèce devrait être fonction croissante de la taille. Si elle est vérifiée elle serait en fait applicable à tous les mécanismes faisant intervenir des cristaux [87,88].

Le quartz droit est un peu moins (1 Les chimistes théoriciens, en particulier A. Julg [78], ont montré qu'une molécule chirale n'a pas la

même probabilité de s'absorber sur un cristal droit ou gauche de quartz. Un autre exemple proposé a été celui des aminosilicates, tels que la kaolinite, qui ont une chiralité microcristalline [79,80a,b].

III-2-4 Radiolyse énantiosélective

Le rayonnement β naturel est circulairement polarisé par suite de la non-conservation de la parité dans les interactions faibles. D'autre part à cette émission d'électrons ou de positons est lié un rayonnement électromagnétique circulairement polarisé lui aussi.

La destruction énantio-sélective des molécules chirales par le rayonnement β , à laquelle Ulbricht et Vester ont attaché leur nom est envisagée depuis 1957 [89,90,91] et pose à la physique théorique des problèmes encore en discussion. Le calcul de collision a conduit à des différences relatives de section efficace très faibles [92 à 94]. Nous avons confirmé [16] ces faibles valeurs dans le cas de la molécule chirale diamagnétique mais trouvé une différence relative de section efficace d'un ordre de grandeur $\Delta T/\sigma = 10^{-3}$ pour une molécule chirale paramagnétique, au moins 10^4 fois (peut-être 10^8 fois) supérieure à sa valeur pour une molécule diamagnétique. Nous avons fait remarquer que ce rapport était très supérieur à la pureté garantie par les auteurs dans les études expérimentales de cet effet.

D'un autre point de vue, les premières molécules chirales formées sur terre pourraient être paramagnétiques [7,15,16]. Cela laisse soupçonner une famille de catalyseurs susceptibles d'avoir initié la brisure de symétrie de la biosphère [95,96].

Enfin de tels calculs sont valables pour une molécule frappée par un électron polarisé, non pour une population de molécules irradiées par un flux d'électrons : l'effet collectif n'est pas nécessairement linéaire. Cette non-linéarité explique (avec les possibles impuretés paramagnétiques) les contestations qui ont entouré la reconnaissance de l'effet expérimental [68,97]. Un effet de chiralité induite a été proposé dès les premières expériences par R. Garay [49] ; une amplification de plusieurs puissances de 10 est couramment admise [98]. La chiralité d'interaction (§II-2-4) est une justification théorique de cette simplification.

III-3 Conclusion sur les interactions asymétriques et l'origine de la chiralité

L'existence de la molécule chirale a été la première révélation de l'asymétrie de l'univers. Nous l'avons définie ici par les trois principes

de l'occurrence spontanée d'asymétries, de l'existence d'interaction entre les asymétries possibles, de l'effet des interactions asymétriques sur l'occurrence de nouvelles brisures.

Il ne semble pas que la physique ait entièrement exploré tous les effets d'interactions asymétriques concernant la molécule chirale ou temporairement douée de chiralité. Le rapprochement le plus intéressant a été fait avec l'asymétrie nucléaire dérivant de la non-conservation de la parité dans les interactions intramoléculaires. Elle entraîne d'une part l'inégalité du potentiel chimique des énantiomères, d'autre part la polarisation du rayonnement β naturel.

La dissymétrie des énantiomères conduit à des effets appréciables pour des molécules organo-métalliques et pour les cristaux. Les unes et les autres peuvent jouer le rôle de catalyseurs asymétriques. L'effet du rayonnement β naturel pourrait conduire à des synthèses énantiosélectives (non observées) ou à des destructions (observées). Elles ne sont explicables que dans le cas des molécules paramagnétiques ou par un effet d'amplification dû à la population moléculaire.

Or à la brisure chirale est liée la brisure de symétrie de la biosphère qui pour les molécules les plus significatives des structures biologiques conduit à une pureté optique rigoureuse. L'explication proposée pour cette brisure fait appel à une autocatalyse dont les mécanismes sont partiellement connus et à une initialisation qu'on peut considérer comme "l'origine de la chiralité".

De la discussion qui précède nous pouvons conclure que les causes physiques permanentes sont d'un ordre de grandeur suffisant pour exclure le hasard c'est-à-dire la fluctuation élémentaire de grande amplitude qui ne se serait produite qu'une fois et aurait fait basculer un équilibre métastable.

D'autre part il n'existe pas d'hypothèses convaincantes de synthèse directe des acides aminés, des sucres et autres molécules de base de la biochimie par des agents physiques. Un intermédiaire chimique reste le plus probable : il constitue par définition même un catalyseur. Les surfaces cristallines peuvent fournir un bon modèle en sélectionnant soit les molécules par absorption, soit les réactions en phase absorbée. Les molécules paramagnétiques fournissent un second modèle de catalyse homogène. S'il est possible d'exclure le hasard, s'il est peut-être possible d'exclure la synthèse directe, on ne voit pas du tout, par contre, ce qui permettrait d'exclure la pluralité des catalyseurs ou la complexité des

actions (effet du rayonnement β sur des molécules chimisorbées sur une surface cristalline, etc.).

Nous maintenons donc notre conclusion [16] de 1982 mais en l'élargissant au rôle possible des cristaux.

IV - LA BRISURE CHIRALE DANS L'ENSEMBLE DES BRISURES DE SYMETRIE

Nous avons discuté au §II-3 comment pouvait être trouvée au niveau moléculaire, la nécessaire conciliation entre la physique quantique et l'occurrence spontanée de brisures de symétrie considérée comme une loi fondamentale de la nature. Un problème de même nature est posé pour chacune des brisures de symétrie, ce qui nous invite à les considérer dans leur ensemble.

La molécule chirale que nous venons d'étudier se place à un niveau inanimé mais où pourtant les effets physicochimiques sont plus complexes que ceux concernant la molécule inactive [15]. Elle provient de la brisure de symétrie de la molécule asymétrique inactive. De même la molécule inactive provient de la brisure d'isotropie de l'atome. Nous pouvons faire appel à des résultats théoriques sur les brisures en deçà de l'hybridation atomique et sur la hiérarchisation des niveaux au delà de la molécule chirale. Les principes que nous avons énoncés pour l'univers asymétrique permettent alors d'en soupçonner trois autres sur l'imbrication des brisures de symétrie et des niveaux d'organisation.

Principe 4. Une brisure de symétrie peut élever le niveau d'organisation de la matière.

Principe 5. (Réciproque de 4). On ne peut passer d'un niveau à un niveau plus élevé sans brisure de symétrie.

Principe 6. (Généralisation de 1). Les symétries brisées peuvent être non seulement les symétries d'Euclide mais encore la translation, le déplacement hélicoïdal, l'homogénéité, l'isotopie, l'équivalence, l'indiscernabilité, l'ignorance. Une symétrie brisée est identique à une information neuve.

Nous allons essayer dans ce chapitre de particulariser une échelle de niveaux d'organisation et de brisures de symétrie à partir de la brisure chirale.

IV-1 Brisures en deçà et au delà de la brisure chirale

Considérons le photon comme une fêlure dans le vide (ou plutôt du continuum d'espace-temps le long de ses lignes de longueur nulle).

Une de ses brisures possible fait apparaître la paire électron-positon acte essentiel de la séparation matière, antimatière.

A leur tour les particules sont définies par des groupes de symétrie et une brisure est associée à la transition des leptons aux hadrons [99].

Selon la même ligne de pensée la formation de l'atome d'hydrogène apparaît comme une brisure spontanée où l'une des particules perd la symétrie de translation (qu'elle possède à l'état libre) pour acquérir un état quantifié de moment angulaire.

Fondamentale aussi est la brisure qui permet de passer de l'atome à la molécule [102]. Nous l'avons étudiée [100] dans les termes de la théorie de l'hybridation et montré comment cette brisure engendre les directions de valence de l'atome (par exemple le tétraèdre qui demeure le chromophore d'activité optique le plus commun). Nous avons donné cette théorie en 1966 sans faire appel à la notion de brisure mais seulement d'équiprobabilité des états de moment angulaire, lorsque la possibilité de mesure d'un état est interdite (soit totalement soit partiellement). Le résultat permettait de retrouver une analyse antérieure sur l'hybridation [101].

La brisure chirale fait l'objet des précédents chapitres. La chiralité peut apparaître encore au niveau de la macromolécule hélicoïdale droite ou gauche.

Cette macromolécule si elle dérive d'un seul monomère possède la symétrie de déplacement hélicoïdal ; autrement dit on peut la visser sur elle-même sans modifier rien d'autre que son origine et son extrémité. Mais cette symétrie de déplacement hélicoïdal est souvent brisée par la présence d'une suite de monomères non identiques entre eux. Cette symétrie brisée est analogue à une suite de mots sur une ligne d'écriture [102].

Chacune des sept précédentes brisures détermine un niveau d'organisation de plus en plus élevé de la matière en donnant lieu à une structure, une mémoire, une information. Les niveaux supérieurs peuvent être identifiés à ceux que définit la biologie théorique [103]. Nous devons découvrir la brisure dans l'ordre opposé du précédent. L'information se mémorise dans une structure mais peut, conformément à la définition de l'information, être représentée par un choix dans un ensemble d'éléments a priori équivalents c'est-à-dire une brisure généralisée.

IV-2 Brisure de symétrie et physique quantique

Deux théories déterminent les structures de la matière et de la vie : la *physique quantique* respecte le principe de Curie et même élargit la notion de symétrie (symétrie d'échange, symétrie de spin) ; *les postulats de spontanéité des brisures et de leurs imbrications* correspondent à la nature telle que nous l'observons.

La physique quantique postule l'incertitude sur toutes les grandeurs susceptibles d'être calculées ou mesurées (à l'exception toutefois des constantes) et la certitude sur les symétries qui peuvent être prévues ou déterminées. On peut alors suggérer que l'éventualité de la brisure spontanée joue le même rôle par rapport à la symétrie que l'incertitude par rapport aux grandeurs ou encore l'éventualité d'une transition par rapport aux nombres quantiques.

Les brisures que nous avons envisagées n'étaient pas contraires aux principes de la mécanique quantique mais se situaient à une certaine articulation dans le développement de la théorie, renfermant intrinséquement une difficulté théorique généralement cachée. Il existe une telle articulation entre les deux équations de Schroedinger dépendante et indépendante du temps puisque : l'équation indépendante du temps s'applique en pratique à des états quantiques de durée de vie limitée ; l'équation dépendante du temps explique d'un côté l'existence de transitions quantiques, qu'on ne peut suivre expérimentalement, d'un autre l'existence d'états pseudostationnaires, qu'on ne peut souvent distinguer d'états stationnaires. Il existe une autre articulation entre la description d'une particule ou d'un système par une équation de Schroedinger et comme partie d'un système plus vaste, décrit aussi par une équation de Schroedinger. (C'est cette articulation qui nous a expliqué l'hybridation atomique dans la molécule).

IV-3 L'Univers comme ensemble de brisures

Il est donc important de situer la théorie quantique dans une vue générale de l'organisation de la matière ; mais on doit s'en tenir en fait à quelques repères. La biologie fait apparaître une suite ordonnée de niveaux, soit en allant de l'organisme vers ses parties, soit de l'individu vers ses associations. Ce principe de hiérarchie semble généralisable hors de la biologie comme nous l'avons vu au §IV-1.

D'autre part l'occurrence spontanée de brisures de symétrie est une loi fondamentale. Et nous avons proposé un schéma articulant niveaux et

brisures. Sur cette base nous avons décrit une suite ordonnée de brisures du continuum d'espace-temps jusqu'à la ligne d'information dont les lettres sont disposées selon une hélice macromoléculaire. Entre les deux la molécule chirale a été l'objet privilégié de notre étude. Il est situé entre le brisement chirale et la formation d'une hélice macromoléculaire par des monomères chimiquement différents, considérée comme une brisure du polymère à chaînons identiques. Cette suite de brisures est majeure puisqu'elle aboutit à l'organisme vivant et probablement à la société humaine. Mais on peut considérer d'autres échelles de brisures séparant des niveaux. Par exemple les agrégats ne sont autres que des molécules particulières qui tendraient avec leur accroissement de taille vers des solides parfaits si les défauts de structure ne brisaient la symétrie de ces solides parfaits pour en faire des solides réels. La création de surfaces externes en est un nouveau brisement. On passera des cristaux réels aux matériaux, des matériaux aux objets fabriqués, des pièces aux machines par des brisements successifs. Finalement l'univers tout entier, de la nature ou de l'art est interprétable en échelles de niveaux. Comme ces brisures sont spontanées, l'univers peut en produire de nouvelles. *La création du monde est devant nous autant que derrière nous.*

IV-4 Conclusions sur la brisure chirale dans l'ensemble des brisures de symétrie

Les propriétés chirales de la matière, inanimée ou vivante offrent un modèle de brisures de symétrie dans l'univers. Celles-ci se définissent par rapport au Principe de Curie ; elles peuvent faire appel à une notion plus générale que les symétries d'Euclide ; on pourrait même dire que toute création d'une information neuve liée à la matière peut être exprimée en terme de symétrie brisée. Sa reproductibilité commence à l'émission stimulée pour trouver sa forme classique dans les phénomènes biologiques.

La brisure chirale suggère un modèle de la morphogénèse universelle par échelle de niveaux et brisures.

V - CONCLUSION GENERALE

Les propriétés chirales de la matière vivante posent à la physique théorique deux problèmes : la brisure de symétrie de la molécule, celle de la biosphère ; la position du premier est simple, celle du second intégrée à l'énigme des origines de la vie. Un traitement quantique rigoureux

devrait satisfaire à toutes les questions posées par le premier. Le second met en jeu un ensemble de problèmes d'autocatalyse et de reconnaissances moléculaires du domaine de la biochimie quantique et une énigme d'initialisation dont les résultats ne sont actuellement que probables. (La production comme conséquence indirecte de la violation de la parité dans les interactions faibles de cristaux ou de molécules jouant le rôle de catalyseurs asymétriques n'est qu'une hypothèse quantitativement acceptable). Le caractère non relativiste de l'équation de Schroedinger entrave une discrimination précise entre solution oscillante ou apériodique pour la molécule asymétrique et donc une formulation rigoureuse des conditions de la brisure chirale. Celle-ci apparaît néanmoins comme gouvernée par le temps d'inversion et le temps de destruction de la molécule. Par l'intermédiaire du temps de destruction elle est soumise aux conditions de l'environnement. Par le temps d'inversion elle peut interagir avec la fréquence des interactions asymétriques. *Il en résulte des prédictions expérimentales.*

Les deux brisures de symétrie étudiées ont été une invitation à généralisation. Nous l'avons présentée comme *un ensemble de postulats*. Nous avons décrit une image de l'univers ordonné par échelle de niveaux et brisures. Enfin nous avons montré que s'il y a opposition apparente entre la mécanique quantique (et le principe de Curie) avec l'occurrence des brisures de symétrie, chacune peut s'expliquer par une articulation de la mécanique quantique précisément à ce niveau. (Le niveau moléculaire peut se briser parce que les molécules dans leur majorité doivent être considérées comme des états pseudostationnaires à évolution très lente).

Pourtant une conciliation globale de la physique quantique avec la théorie des brisures serait souhaitable. Nous avons suggéré qu'elle doit être cherchée dans les fondements même de la mécanique quantique en considérant la particule non comme un objet mais comme une fêlure du continuum spatio-temporel.

Références

- [1] J. Biot, Bull. Soc. Philomath. (1815) 190.
- [2a] P. Curie, *Oeuvres* Gauthier-Villars, Paris 1908.
- [2b] De Gennes, *Symmetries and Biochem Symmetries in Solid States Physics*, N. Boccara ed. Paris 1981.
- [3] S.F. Mason, Int. rev. Phys. Chem. **3** 217-241 (1983).
- [4] L. Pasteur, Bull. Soc. Chim. Fr. **41**, 215 (1884)-*Oeuvres* I p.385.
- [5] M. Ageno, J. Theor. Biol. **37**, 187 (1972).

- [6a] V.A. Kizel, Soviet Phys. Usp. **23** 277 (1980).
- [6b] H. Kvenvolden, J. Lavless, K. Perring, J. Peterson, J. Florès, C. Ponamperuma, J.R. Kaplan et C. Moore, *Nature* **228**, 223 (1970).
- [7] A. Laforgue in *Molecules in Physics, Chem. Biol* (J. Maruani ed.) Kluwer Acad. Pub. Tome 4 1989 pp. 53-76.
- [8a] A.S. Garay, Life science, **10** II, 1393 (1971).
- [8b] A.S. Garay, J. Czege, L. Tilvoy, M. Toth et M. Szabo, *Acta biotheor.* **22**, 34C (1973).
- [8c] Faraday, Phil. Mag. **28**, 294 (1846).
- [9a] W. Kuhn et E. Braun, *Naturwiss.*, **17**, 227 (1929).
- [9b] W. Kuhn et E. Knopf, *Z. Phys. Chem.* **7** B, 292 (1930).
- [10] J.P. Lee et C.N. Yand, *Phys. rev.* **104**, 254 (1956).
- [11] J.H. Christensen, J.W. Cronin, J.W. Fitch et R. Turley, *Phys. rev. lett.* **13**, 562 (1964).
- [12] P.K. Kabir, *The C.P. Puzzle* Acad. press. (1968).
- [13] E.M. Henley, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **19**, 367 (1969).
- [14] A. Laforgue, *Theochem*, **166**, 499 (1988).
- [14b] N. Bohr, *Naturw.* **12** 1115 (1924); W. Heisenberg, *Zeits. Phys.* **31** 617 (1925).
- [15] A. Laforgue, Séminaire de l'Ecole de Biologie Théorique, Solignac 1985 ed. Y. Bouligand "Chiralité et biologie" (sous-presse).
- [16] A. Laforgue, *Actes 2ème séminaire de l'Ecole de Biologie Théorique*, U. Rouen 1982, p.107.
- [17a] P. Claverie et G. Jona-Lasinio, *Phys. rev. A* **33** 22 45 (1986) ; G. Jona-Lasinio et P. Claverie *Suppl. Prog. of Theor. Phys.* **86** 54 (1986).
- [17b] F. Hund, *Z. Phys.* **43**, 805 (1927).
- [18] L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **52**, 161 (1929).
- [19] M. Born et P. Jordan, *Elementar Quantum mechanik* Springer, Berlin 1930.
- [20] P. Pfeifer, Dissertation 6551, Swiss Fed. Ind. Techn. Zurich 1980.
- [21] A. Fresnel, *Oeuvres complètes* I, Paris, 1886, p.731.
- [22] A. Cotton, *Compte-rendu* **120**, 089 et 1044 (1895).
- [23] A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* **8**, 347 (1896).
- [24] T.L.V. Ulbricht, *Quart. Rev.* **13**, 48 (1959).
- [25] T.L.V. Ulbricht et F. Vester, *Tetrahedron* **18**, 629 (1962).
- [26] A. Moradpur et al., *J. Am. Chem. Soc.* **93** 2553 (1971) ; H. Kagan et al. *Tetrahedron lett.* **27** 2479 (1971) ; O. Buchardt, *Angew. Chem.* **86**, 1922 (1974). D. Radulescu et V. Moga, *Bull. Soc. Chim. Roumanie A* **1**, 18 (1939). P. Gerike, *Naturwissenschaften* **62**, 38 (1975). W. Kuhn et Knopf, *Naturwissenschaften* **18**, 183 (1980).
- [27] R. Buvet in *Les origines de la vie* Ed. ARCAM, Paris 1983 p.17.
- [28] W.A. Bonner : *Origins of Life* **14**, 383 (1984).
- [29] L. Rosenfeld : *Z. Phys.* **52**, 61 (1929).
- [30] M. Born et P. Jordan : *Elementar Quantum mechanick*, Springer, Berlin (1930).
- [31] F. Hund : *Z. Phys.* **43**, 805 (1927).
- [32] E.B. Davies : *Ann. Inst. H. Poincaré*, **A218**, 91 (1978) ; *Comm. Math.*

- Phys. **64**, 151 (1979).
- [33] H. Simonius : Phys. Rev. Lett. **40**, 1980 (1978).
- [34] P. Claverie et G. Jona-Lasinio : Phys. rev. **A33** 2245 (1986).
- [35] R. Bentley : *Molecular asymetry in biology*, Acad. press N.Y. edc. (1969).
- [36] S.F. Mason : Nature GB **311**, 19 (1984).
- [37] D.M. Cambell et P.S. Farago : Nature GB, **318**, 52 (1985).
- [38] G. Gibet et L.S. Schulman : Chem. Phys. Lett. **121**, 13 (1985).
- [39a] A. Caillatte et A. Laforgue (en préparation).
- [39b] Y.G. Smeyers et A. Laforgue : C.R. Ac. Sci. **300** II, 383 (1985).
- [40] C. Cohen-Tanoudji, D. Diu, F. Laloe : Mécanique quantique, p.914.
- [41a] R.P. Feynman, M. Sands : *Le cours de Physique de Feynman*, T.III Addison-Wesley (1965).
- [41b] S.F. Mason et G.E. Tranter : Chem. Phys. Letter **94**, 34 (1983).
- [42] A. Laforgue et P. Guérin : Theor. Chim. Acta **74**, 269 (1988).
- [43] A. Caillatte : communication privée.
- [44] H. Chojnacki : communication privée.
- [45] Goscinski, Cours à la VIème Ecole latino américaine de chimie quantique Rio de Janeiro Septembre 1988.
- [46] H. Chojnacki, Z. Laskowski : J. Biomol. str. Dyn. **2**, 759 (1985).
- [47] L. Pasteur : Ann. Chim. Phys. **28**, 56 (1850) ; CR Ac. Sci. **78**, 1515 (1874).
- [48] A.S. Garay, I. Laczo, J. Czégé, K.L. Kovacs, L. Tolvaj, M.G. Toth, M. Szabo : Acta biol. Acad. Sci. Hung **24**, 137 (1973).
- [49] A.S. Garay, Nature GB ; **219**, 338 (1968).
- [50] F. Vester, TLV Ulbricht et H. Krauch, Naturwiss **46**, 68 (1958).
- [51] S.V. Starodubstev, M.N. Garski et A.G. Sizykh : Dam. SSSR, **129**, 907 (1959).
- [52] W.I. Goldanski et V.V. Khrapov : Soviet Phys. JETP **16**, 582 (1962).
- [53] Y. Yamahaga : J. Theor. Biol. **11**, 695 (1966).
- [54] D.W. Rein : J. Mol. Evol. **4**, 15 (1974).
- [55] R.A. Hegstroem, D.W. Rein, P.H.G. Sandors : J. Chem. Phys. **73**, 2329 (1980).
- [56] M.A. Bouchiat et C. Bouchiat : J. Phys. **36**, 493 (1975).
- [57] L. Morozov : Origins of life : **9**, 187 (1979).
- [58] G. Wald : Ann. N.Y. Acad. Sci. **69**, 362 (1957).
- [59] V.A. Arctizov, S.A. Amkin, V.I. Goldanski et V.V. Kuzgnim : Dokl. Acad. Nank. SSSR **282**, 184 (1985).
- [60] G.F. Joyce, G.M. Vissert, CAA von Bockel, J.H. van Boon, L.E. Orgel, J. Van Westrenen : Nature G.B. **316**, 602 (1984).
- [61] H. Weyl : *Symmetry*, Princeton U. Press (1952).
- [62] W.E. Elias : J. Chem. Educ. **49**, 448 (1972).
- [63] V.A. Kizel : Soviet Phys. Usp. **23**, 277 (1980).
- [64] E. Fischer : Chem. Ber **27**, 2985 et 3231 (1894) ; J. Chem. Soc. **91**, 1749 (1907).
- [65] T.L.V. Ulbricht : *Comparative biochemistry* 4 (Ed. M. Florkin et HS Mason : Acad. press. (1962).

- [66] W. Langenbeck : *Die organische katalysoren* J. Springer, Berlin (1935).
- [67] V.S. Avesitov, S.A. Arikin et VI Goldanski : Doc. Biophys. Engl. Transl. **282**, 115 (1985).
- [68] W. Thieman : Life Sci. and Space Res. **13**, 63 (1975).
- [69] C.S. Fajsi et J. Czégé : Origins of Life **11**, 143 (1981).
- [70] B. Norden : J. Mol. Evol. **11**, 313 (1978).
- [71] W.A. Bonner, NE Blair, F.M. Dukas : Origins of Life **11**, (1981) 119 et références citées.
- [72] R. Buvet in *Les origines de la vie*, ARCAM, Paris p13 (1983).
- [73] G. Gignoux : communication privée.
- [74] W. Thieman : Naturwiss. **61**, 416 (1974).
- [75] W. Thieman et U. Jarzek : Origins of life **11**, 85 (1981).
- [76] M.V. Loeves of Menar : Berichte **80**, 1365 (1976).
- [77] C. Paloché, H. Berman, C. Frondel : Dana's Systems of mineralogy 7e volIII (1962) N.Y. Willey.
- [78] A. Julg in Molecules in Physics, Chem, Biol. J. Maruani ed T4 p.33 (1989).
- [79] A. Cains-Smith : *Genenic Take over and the mineral origins of Life* Cambridge U Press 1982.
- [80a] AW. Schwarz et L.E. Orgel : J. Mol. evol. **21**, 299 (1985).
- [80b] A. Juli : *Folga theoretica latina* (1988).
- [81] A. Byk : Z. Phys. Chem. **49**, 641 (1904).
- [82] L. Mortberg : Nature **232**, 105 (1971).
- [83] J.R.P. Angel et R. Iling : Nature, **238**, 3891 (1972).
- [84] S.F. Mason : Int. Rev. Phys. Chem. **3**, 217 (1983).
- [85] D.K. Kondepudi et G.N. Nelson : Nature **314**, 438 (1985).
- [86] G.E. Tranter : Nature GB **318** 172 (1985).
- [87] P.R. Kavasmaneck et W.A. Bonner : J. Am. Chem. Soc. **99**, 44 (1977).
- [88] S. Furuyuma, M. Samadec, K. Machiya et T. Marimoto, Bull. Soc. Chim. Japon **55**, 3394 (1982).
- [89] S.W. Fox, J. Chem. Educ. **34**, 1972 (1957).
- [90] F. Vester, Seminar at Yale University (7 fev. 1957).
- [91] F. Vester, TLV Ulbricht et H. Krauch : Naturwiss. **46**, 68 (1957).
- [92] A.K. Mann et H. Primakoff : Origins of Life **11**, 255 (1981).
- [93] R.A. Hegstroem : Nature **297**, 643 (1982).
- [94] Y.B. Zeldovitch et D.B. Saakyan : Soviet Phys. JETP **51**, 118 (1980).
- [95] A.S. Garay : Life science, **10** II, 1393 (1971).
- [96] A.S. Garay : Nature, 219, 338 (1968).
- [97] L. Keszthelyi : Origins of Life **8**, 299 (1977) ; ibid. **11**, 1081 (1981) ; ibid. **14**, 75 (1983) ; Biosystems **20**, 15 (1987).
- [98] E. Conte, G. Fanfani, M. Pieralice, R. Amererotti, A. d'Addabo : Origins of Life **17**, 51 (1986).
- [99] E. Frikee : Hadronic J. **6**, 77 (1983).
- [100] J. Chantelot et A. Laforgue : J. Chimie phys. **63**, 719 (1966).
- [101] A. Laforgue, M. Roux et J.L. Masse : J. Chimie phys. **55**, 189 (1958).
- [102] A. Laforgue, *Sur quelques concepts fondamentaux de la Chimie quantique*. Cours Ecole latino-américaine de Chimie quantique. Rio de Janeiro

(1988) I Brisures de symétrie et morphogénèse moléculaire.

- [103] Y. Bouligand : in *La morphogénèse de la biologie aux mathématiques* (ed. Y. Bouligand) Maloine Paris (1980) p27.

(Manuscrit reçu le 6 avril 1989)

Je tiens à remercier le Professeur R. Nataf, les Docteurs J. Mariani, G. Gignoux, Monsieur A. Caillatte, pour d'importantes discussions sur divers aspects de ce travail.