

Séparation physique de molécules chirales

Yves Pomeau

Laboratoire de physique statistique de l'École normale supérieure, associé au CNRS et aux Universités Paris 6 et 7, 24, rue Lhomond, 75231 Paris cedex 05, France

Reçu le 11 mars 2002 ; accepté après révision le 30 juillet 2002

Note présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

Résumé

On examine l'ordre de grandeur de la vitesse de séparation de molécules chirales supportant un dipôle permanent et en solution sous l'effet d'un champ électrique tournant. *Pour citer cet article* : Y. Pomeau, C. R. Physique 3 (2002) 1269–1271.

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

activité optique / molécules en solution / transport

Separation of chiral molecules

Abstract

One examines the order of magnitude of the speed of separation of optically active molecules bearing a permanent dipole under the effect of a rotating electric field. *To cite this article* : Y. Pomeau, C. R. Physique 3 (2002) 1269–1271.

© 2002 Académie des sciences/Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

optical activity / molecules in a solution / transport

Une brève contribution de 1971 montrait qu'on pourrait séparer des molécules optiquement actives en solution par l'action de deux champs croisés. Soit deux champs vectoriels, par exemple un gradient de température \mathbf{A} et un champ électrique constant \mathbf{E} (les caractères gras sont pour les vecteurs). A partir du pseudovecteur $\mathbf{A} \times \mathbf{E}$ on forme une loi de transport de type Onsager pour un flux de concentration des molécules optiquement actives :

$$\mathbf{J} = \alpha \mathbf{A} \times \mathbf{E},$$

α pseudoscalaire changeant de signe par inversion d'espace. Ce pseudoscalaire ne peut être non nul que si les molécules dont on exprime ainsi le flux ne possèdent pas la symétrie d'inversion. Comme indiqué dans [1], ceci donne au moins en principe un moyen de séparer dans une solution racémique des molécules énantiomorphes : le signe de α changeant d'une molécule à son image miroir, les deux flux sont opposés, d'où la séparation.

Même si cette suggestion n'a pas été testée expérimentalement, il n'est peut-être pas sans intérêt de tenter de trouver un cas où l'on peut donner les ordres de grandeur de l'effet attendu, l'objet de cette Note.

On imagine la situation suivante ([2] présente une idée reliée pour mouvoir une paroi de Bloch d'un ferromagnétique) : supposons une molécule chirale supportant un dipôle électrique permanent μ . Ce dipôle va se polariser dans la direction moyenne d'un champ électrique extérieur imposé \mathbf{E} . Faisons tourner ce champ \mathbf{E} dans son plan (soit considérons le champ électrique d'une onde électromagnétique polarisée

Adresse e-mail : Yves.Pomeau@lps.ens.fr (Y. Pomeau).

circulaire). Alors le dipôle et la molécule qui le porte vont aussi tourner (que la molécule soit chirale ou non). En première approximation, la vitesse angulaire de cette molécule va être comme $\boldsymbol{\Omega} = \beta \mathbf{E} \times \dot{\mathbf{E}}$, β coefficient estimé plus loin. La rotation, si la molécule est optiquement active, va se transformer en translation par un mécanisme bien connu, celui qui fait que des filaments en hélice avancent en tournant, ainsi bien sûr que les hélices de propulsion (bien que dans ce dernier cas, l'approximation de Stokes ne s'applique pas du tout, alors qu'elle donne sans doute le bon ordre de grandeur pour le cas des molécules que l'on examine). La vitesse de translation correspondante est linéaire dans la force thermodynamique, ainsi que le flux total résultant :

$$\mathbf{J} = \alpha \mathbf{E} \times \dot{\mathbf{E}},$$

$\alpha = a\rho\beta$, a longueur moléculaire donnant le rapport entre vitesses de translation et de rotation de la molécule chirale (sans chiralité, $a = 0$) et ρ densité des molécules en question. Reste à estimer β . Considérons d'abord le cas d'un dipôle unique dans le champ \mathbf{E} . Soit \mathbf{n} le vecteur unité le long de l'axe du dipôle. Sa valeur moyenne d'équilibre vaut :

$$\langle \mathbf{n} \rangle = \frac{\int_S d\mathbf{n} \mathbf{n} e^{\mu(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})/(k_B T)}}{\int_S d\mathbf{n} e^{\mu(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})/(k_B T)}}. \quad (1)$$

L'intégrale se fait sur la surface de la boule unité S , k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Un calcul classique donne :

$$\langle \mathbf{n} \rangle = \mu \frac{\mathbf{E}}{k_B T} \frac{e^\gamma (\gamma - 1) + e^{-\gamma} (\gamma + 1)}{e^{-\gamma} - e^\gamma}, \quad (2)$$

γ étant le facteur statistique $\gamma = -\mu E / (k_B T)$. Dans la limite (souvent réaliste, cf. infra) des champs faibles, cette loi devient :

$$\langle \mathbf{n} \rangle \approx \frac{\mu \mathbf{E}}{3k_B T}. \quad (3)$$

Pour en déduire la loi dynamique, on imagine tout d'abord que la rotation du champ est beaucoup plus lente que les phénomènes dynamiques moléculaires (une restriction qui pourrait être sévère pour de grosses molécules). La molécule suit alors adiabatiquement la rotation du champ. Dans l'approximation du champ faible $\langle \mathbf{n} \rangle \approx \mu \mathbf{E} / (3k_B T)$ et $\langle \dot{\mathbf{n}} \rangle \approx \mu \dot{\mathbf{E}} / (3k_B T)$, d'où la loi de rotation :

$$\boldsymbol{\Omega} = \langle \mathbf{n} \rangle \times \langle \dot{\mathbf{n}} \rangle \approx \frac{\mu \mathbf{E}}{3k_B T} \times \frac{\mu \dot{\mathbf{E}}}{3k_B T}.$$

Cette loi s'applique dans la limite où la fréquence de rotation est faible devant le taux de relaxation de l'orientation moléculaire, ce qui permet de négliger les corrélations temporelles sur la période de rotation du champ électrique. Hors de cette limite il est sans doute bien difficile de donner une formule générale pour cette rotation moyenne de la molécule. Une approximation souvent utilisée pour la réponse linéaire dynamique consiste à diviser les expressions donnant la réponse statique par un facteur $1 + (\omega\tau)^2$, $\omega / (2\pi)$ étant la fréquence de rotation du champ électrique et τ un temps de relaxation microscopique. Ici, pratiquement, ce temps de relaxation serait le temps mis par le dipôle porté par une particule à perdre son orientation initiale sous l'effet des chocs avec les autres particules. Dans cette limite linéaire, on peut mettre le résultat final sous la forme concise suivante (pour un champ \mathbf{E} polarisé circulairement) :

$$\mathbf{J} = \rho c \mathbf{k} \frac{a}{\lambda(1 + (\omega\tau)^2)} \left(\frac{\mu E}{3k_B T} \right)^2. \quad (4)$$

Dans cette expression, $\lambda = 2\pi c/\omega$ est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique de champ électrique \mathbf{E} de pulsation ω , c est la vitesse de cette onde, a la longueur (microscopique) donnant la rapport entre vitesses de progression et de rotation de la molécule chirale et \mathbf{k} le vecteur unité dans la direction de $\mathbf{E} \times \dot{\mathbf{E}}$; Dans l'écriture (4), on voit apparaître les combinaisons sans dimension physique $a/(\lambda(1 + (\omega\tau)^2))$ et $(\mu E/(3k_B T))^2$, ce qui pourrait permettre de se faire une idée de l'ampleur possible de l'effet examiné ici. Si le champ électrique sans dimension $(\mu E/(3k_B T))^2$ est sans doute un nombre très faible, et s'il en est de même du rapport $a/(\lambda(1 + (\omega\tau)^2))$, le facteur c (vitesse de la lumière) pourrait rendre le phénomène observable. Pour donner un ordre de grandeur (optimiste sans doute !), imaginons un champ électrique de l'ordre du champ de claquage dans l'air, $10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, champ que savent produire les dispositifs radar en onde centimétrique, mais de façon impulsionnelle il est vrai. Pour $T = 300 \text{ K}$, $a = 0.1 \text{ nm}$ et $\mu = 1.6 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$, on trouve $(\mu E/(3k_B T))^2 \sim 3 \times 10^{-4}$, ce qui, avec $\lambda \sim 3 \text{ cm}$, donne une vitesse de dérive d'environ un micromètre par seconde. Cet effet de séparation augmenterait dans un écoulement à points de stagnation, comme s'accroît la diffusion effective dans un écoulement cellulaire [3].

Remerciements. P.G. de Gennes m'a fait part d'utiles remarques sur l'ordre de grandeur du phénomène examiné ici.

Références bibliographiques

- [1] Y. Pomeau, Phénomènes de transport pour des molécules optiquement actives, Phys. Lett. A 39 (1971) 143.
- [2] P. Coulet, J. Lega, Y. Pomeau, Dynamics of Bloch walls in a rotating magnetic field: a model, Europhys. Lett. 15 (1991) 215.
- [3] Y. Pomeau, Dispersion dans un écoulement en présence de zones de recirculation, C. R. Acad. Sci. Paris, Série II 301 (1985) 1323.