J Phys IV France **12** (2002)

© EDP Sciences, Les Ulis
DOI. 10 1051/jp420020099

Optique non-linéaire et chiralité

M.C. Schanne-Klein, H. Weisman, A. Götzendorfer et F. Hache

Laboratoire d'Optique et Biosciences, UMR 7645 du CNRS, U451 INSERM, École Polytechnique, ENSTA, 91128 Palaiseau cedex, France

Résumé. Nous étudions les propriétés physiques des molécules chirales en étendant les techniques d'optique non-linéaire aux effets chiroptiques pour ainsi mesurer une "activité optique non-linéaire" La génération de second harmonique en surface est particulièrement sensible à la chiralité moléculaire, avec des rotations de polarisation du second harmonique et des différences circulaires et linéaires très importantes. Pour comprendre l'origine physique de ces effets chiroptiques, nous généralisons les principaux modèles microscopiques de chiralité aux effets non-linéaires d'ordre deux et montrons qu'une chiralité à un électron n'a pas la même signature à l'ordre deux qu'une chiralité par couplage excitonique. Des expériences avec des molécules test pour ces deux types de chiralité montrent un bon accord avec ces modélisations théoriques.

1. INTRODUCTION

Les molécules chirales, qui se présentent sous deux formes énantiomères images l'une de l'autre dans un miroir, jouent un rôle fondamental en chimie et biochimie [1]. En effet, les molécules de la vie telles que l'ADN, les protéines ou les sucres, sont pratiquement toutes chirales et sont naturellement présentes préférentiellement sous une seule forme énantiomèrique. De nombreux efforts sont déployés en chimie pour maîtriser la synthèse d'un énantiomère spécifique, à cause de son importance pour les industries pharmaceutique et agroalimentaire, de même qu'en biologie pour comprendre la stéréospécificité des interactions biochimiques.

Ces molécules sont connues des physiciens depuis longtemps pour leur activité optique, mise en évidence par Pasteur dès le 19° siècle. Celle-ci se manifeste de deux manières lors de la propagation d'un faisceau lumineux à travers une solution non racémique de molécules chirales. Du point de vue réfractif, une polarisation linéaire subit une rotation de son plan (Ordinary Rotation Dispersion ou ORD), tandis que du point de vue absorptif, des polarisations circulaires droite et gauche ne sont pas absorbées de la même quantité (dichroïsme circulaire ou CD). D'un point de vue fondamental, ces effets chiroptiques proviennent de la non-localité de l'interaction lumière-matière, c'est à dire de la variation du champ électromagnétique sur l'extension spatiale de la molécule, qui, seule, rend la lumière sensible à la différence entre une molécule gauche et une droite. En pratique, cela correspond à l'introduction des termes multipolaires, tant dipolaires magnétiques que quadrupolaires électriques dans la réponse optique, en plus des termes dipolaires électriques usuels.

Dès 1967, Akhmanov *et al* [2] prédisait l'existence de nouveaux effets non locaux, combinant nonlinéarités optiques et activité optique : de même que la rotation de polarisation et le dichroïsme circulaire sont les analogues non locaux de la réfraction et de l'absorption, il existe des effets multipolaires dans les phénomènes non-linéaires d'ordre deux comme la somme de fréquence, ou d'ordre trois comme l'effet Kerr. Une activité optique non-linéaire d'ordre trois a ainsi été récemment mise en évidence expérimentalement dans un complexe organo-métallique chiral, le $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [3]. Il s'agit d'une mesure de dichroïsme circulaire non-linéaire dans une expérience de type pompe-sonde, qui ouvre de larges perspectives pour des études dynamiques de changements conformationnels ultra-rapides [4].

Nous nous concentrerons ici sur les effets d'ordre deux, et plus particulièrement sur la génération de second harmonique (SHG) par un film de molécules chirales, qui a constitué l'essentiel des études chiroptiques non-linéaires de ces dernières années [5-11]. Cette technique s'est en effet révélée très sensible à la chiralité moléculaire et de très importantes activités optiques non-linéaires d'ordre deux ont été mesurées. Plusieurs interprétations physiques ont été proposées pour expliquer les résultats expérimentaux. D'une part, il est possible de ne tenir compte que des termes dipolaires électriques. En effet, dans la mesure où trois champs électromagnétiques sont impliqués dans ce processus de SHG, cette technique peut sonder les trois dimensions de l'espace par un jeu de polarisations adéquat et être sensible à la chiralité moléculaire sans mettre en jeu des contributions multipolaires. Ceci a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois en 1993 par Hicks *et al* [5,6]. Cependant, ces termes locaux ne permettent pas d'expliquer tous les résultats expérimentaux obtenus en SHG. Kauranen *et al* [7,8] ont tenu compte des contributions multipolaires en introduisant des susceptibilités "magnétiques" non-linéaires d'ordre deux en plus des susceptibilités "électriques" usuelles. Ce groupe a démontré expérimentalement que ces contributions magnétiques étaient indispensables pour expliquer les effets chiroptiques non-linéaires observés dans un polythiophène [9], ce qui a été confirmé sur d'autres molécules [10, 11].

Ces divers résultats expérimentaux ont soulevé une discussion sur l'origine physique des effets chiroptiques non-linéaires d'ordre deux. Pour aborder correctement ce problème, il est nécessaire de se placer à l'échelle moléculaire, et de développer une modélisation microscopique de l'activité optique non-linéaire [12]. Pour cela, nous avons introduit des non-linéarités dans les modèles classiques tels que le modèle des oscillateurs couplés [13] ou l'approche à un électron [14]. Cela permet de déduire la signature chirale en SHR pour chaque modèle, c'est à dire chaque type de chiralité moléculaire. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre l'origine physique des effets chiroptiques nonlinéaires en fonction du type de molècule étudiée.

Dans la prochaine partie, nous présenterons le principe des mesures d'activité optique en SHG, en explicitant notamment les paramètres importants au niveau macroscopique. La partie suivante sera consacrée aux modélisations microscopiques. Puis, dans la 4° partie, les résultats expérimentaux seront présentés et discutés pour deux types de chiralité moléculaire, avant de conclure.

2. ACTIVITE OPTIQUE EN REFLEXION DE SECOND HARMONIQUE

2.1. Introduction des contributions magnétiques

La génération de second harmonique en surface est une technique d'étude des surfaces et interfaces bien connue depuis les travaux de Shen et son groupe dans les années 80 [15]. On considère un film mince isotrope de molécules chirales sur un substrat de silice optiquement plat, caractérisé par une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, χ^{eee}. Parmi les composantes de ce tenseur, certaines ne sont non nulles que si les molécules sont chirales et sont donc nommées "composantes chirales", par opposition aux "composantes achirales", non nulles pour toute surface isotrope. Les contributions multipolaires sont alors introduites de façon phénoménologique au premier ordre en champ magnétique :

$$P(2\omega) = \chi^{eee}\, E(\omega)E(\omega) + \chi^{eem}\, E(\omega)B(\omega) \qquad (1)$$

$$M(2\omega) = \chi^{mee}\, E(\omega)E(\omega) \qquad (2)$$

P(2ω) (resp. M(2ω)) est la polarisation (resp. aimantation) non-linéaire d'ordre 2. Les susceptibilités "magnétiques" χ^{eem} et χ^{mee} s'expriment de façon similaire à la susceptibilité "électrique" χ^{eee}, un moment dipolaire électrique de transition étant simplement remplacé par un moment magnétique de transition. Ceci induit une différence de phase de 90° qu'il est possible d'exploiter au niveau expérimental pour séparer les différentes contributions par des mesures de phase relative [10,16]. Ces susceptibilités magnétiques possèdent des composantes chirales et achirales comme leur homologue électrique ; ceci fait l'intérêt de ces expériences d'ordre pair puisqu'il n'existe plus de lien univoque entre chiralité et contributions multipolaires.

Il est alors pertinent d'exprimer le champ harmonique rayonné en fonction des composantes de polarisation s et p du champ incident :

$$E_{s,p}(2\omega) = f_{s,p}\, E_p^2(\omega) + g_{s,p}\, E_s^2(\omega) + h_{s,p}\, E_p(\omega)E_s(\omega) \qquad (3)$$

Les paramètres f, g et h, introduits par Kauranen *et al* [7], sont des combinaisons linéaires des différentes composantes tensorielles de toutes les susceptibilités, avec des coefficients géométriques et de Fresnel. Si la couche moléculaire est isotrope, les composantes impliquées dans f_s, g_s et h_p sont uniquement chirales et celles de f_p, g_p et h_s uniquement achirales. On peut donc isoler les contributions chirales en ajustant correctement les polarisations des faisceaux fondamental et harmonique, et être ainsi très sensible à la chiralité moléculaire.

2.2. Dispositif expérimental

Nous réalisons des expériences de SHG résolues en polarisation avec un laser Titane-Saphir femtoseconde comme indiqué sur la figure 1 [17]. La polarisation du faisceau fondamental est ajustée par un compensateur de Babinet-Soleil et celle du faisceau harmonique réfléchi est analysée par un prisme de Glan tournant. Le signal est détecté dans un tube photomultiplicateur de comptage de photons, après un filtrage spectral et spatial, et envoyé sur un amplificateur à détection synchrone.

Trois expériences différentes sont alors pertinentes pour sonder la chiralité d'une couche moléculaire d'un énantiomère pur. Premièrement, on analyse la polarisation de l'harmonique réfléchi pour un fondamental polarisé p : toute rotation (nommée ORD-SHG) est spécifique d'une chiralité moléculaire tout comme dans les expériences d'ORD en optique linéaire. Deuxièmement, on mesure les composantes de polarisation s et p du second harmonique réfléchi en tournant continûment le Babinet-Soleil réglé en

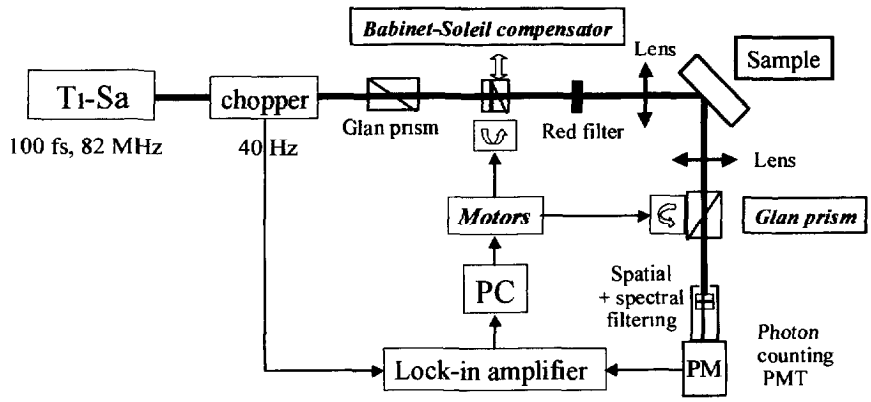


Figure 1 . dispositif expérimental de réflexion de second harmonique

λ/4 ou en λ/2. Toute différence entre les signaux SHG obtenus pour des polarisations circulaires droite et gauche (resp. linéaire à ± 45°) du faisceau fondamental est aussi caractéristique de la chiralité moléculaire et est appelée différence circulaire ou CD-SHG (resp. différence linéaire ou LD-SHG) par analogie au dichroïsme circulaire en optique linéaire (mais il n'y a pas de dichroïsme linéaire en optique linéaire).

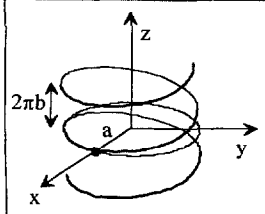
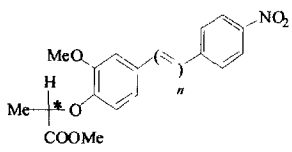
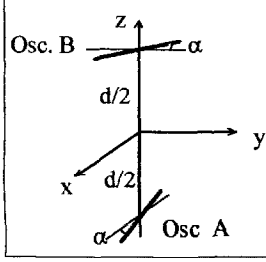
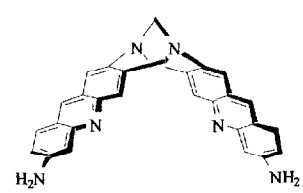
Un calcul immédiat montre que les expériences d'ORD-SHG et LD-SHG impliquent des coefficients chiraux et achiraux en phase et celles de CD-SHG des coefficients en opposition de phase [5,11]. Si on se rappelle que les contributions magnétiques et électriques ont une différence de phase de 90° et si on considère que les coefficients achiraux sont dominés par les contributions dipolaires électriques, on trouve que les expériences d'ORD-SHG et LD-SHG sont essentiellement sensibles aux contributions chirales d'origine électrique et celle de CD-SHG à celles d'origine magnétique. Finalement, on peut séparer les contributions chirales et achirales, et magnétiques et électriques en jouant sur les polarisations des faisceaux fondamental et harmonique et déterminer complètement l'origine physique de l'activité optique non-linéaire. La question est maintenant de comprendre ce que cela peut nous apprendre sur la chiralité moléculaire.

3. MODELISATION MICROSCOPIQUE DE L'ACTIVITE OPTIQUE NON-LINEAIRE

Il existe principalement deux approches pour modéliser les mécanismes microscopiques de l'activité optique des molécules chirales : le modèle des oscillateurs couplés, dans lequel l'activité optique provient du couplage entre deux oscillateurs non coplanaires [13], et le modèle à un électron où un électron lié harmoniquement sur une hélice donne un caractère à la fois électrique et magnétique aux transitions optiques [14]. Le premier modèle décrit correctement le couplage excitonique, comme dans les bases de Tröger, et le dernier les polyènes ou stilbènes chiraux. Les composés que nous avons choisi d'étudier comme tests de ces deux modèles sont indiqués dans la table 1, ainsi que les schémas de base de ces modélisations.

Ces modèles peuvent être étendus à l'optique non-linéaire du second ordre en introduisant de l'anharmonicité dans le mouvement des oscillateurs. Cela permet d'obtenir les hyperpolarisabilités électriques et magnétiques du second ordre, puis, par moyennage orientationnel sur une surface isotrope,

Table 1 : résultats des calculs des susceptibilités électriques et magnétiques du second ordre pour les deux principaux modèles microscopiques de chiralité moléculaire

Modèle	Molécule test	Paramètres pertinents	Effets attendus
		f_p, g_p and h_s (achiral) = dipolaire électrique f_s, g_s and h_p (chiral) = dipolaire magnétique	CD-SHR
		f_p, g_p and h_s (achiral) = quadrupolaire électrique + dipolaire magnétique + *dipolaire électrique* f_s, g_s and h_p (chiral) = dipolaire électrique	CD-SHR + LD, ORD-SHR

les susceptibilités correspondantes. Les calculs, détaillés dans la référence [12], donnent les résultats suivants : pour le modèle à un électron, les paramètres achiraux f_p, g_p et h_s ne comprennent que des composantes électriques, et les paramètres achiraux f_s, g_s et h_p seulement des magnétiques. Par conséquent, on s'attend à observer de la différence circulaire (CD-SHG) mais pas de différence linéaire (LD-SHG) ou de rotation du second harmonique (ORD-SHG). Le modèle des oscillateurs couplés donne les résultats opposés : f_p, g_p et h_s sont d'origine magnétique et f_s, g_s et h_p comprennent à la fois des termes électriques et magnétiques. On s'attend donc à observer les 3 types d'activité optique de second ordre.

Le comportement en SHG résolue en polarisation des différents types de chiralité moléculaire est résumé dans la table 1. Seules les expériences de différence circulaire (CD-SHG) permettent de sonder sans ambiguïté la chiralité moléculaire puisque tous les modèles microscopiques prévoient des signaux non nuls. A l'opposé, le meilleur moyen de distinguer expérimentalement entre ces 2 types de chiralité moléculaire est de réaliser des expériences de rotation de SHG ou de différence linéaire puisque seul un couplage excitonique donne des signaux non nuls.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

4.1. Stilbène chiral

Nous avons d'abord étudié le stilbène chiral de la table 1 : le carbone asymétrique (indiqué par une étoile) déforme le mouvement des électrons π le long du chromophore non-linéaire et le rend légèrement hélicoïdal. Il s'agit donc d'une molécule test pour la chiralité à un électron. De plus, le pic d'absorption se situe vers 375 nm, ce qui permet d'exalter le signal SHG par résonance à deux photons avec le laser Titane-Saphir à 800 nm.

Les résultats des expériences de CD-SHG sont reproduits sur la figure 2 pour les deux positions de l'analyseur. Les différences circulaires observées sont très importantes, tant pour la polarisation s : 44 %, que pour la polarisation p : 30 %. Par contre, on n'observe ni différence linéaire, ni rotation de polarisation. Ces résultats sont cohérents avec nos modélisations pour la chiralité à un électron, comme attendus de part la géométrie de cette molécule.

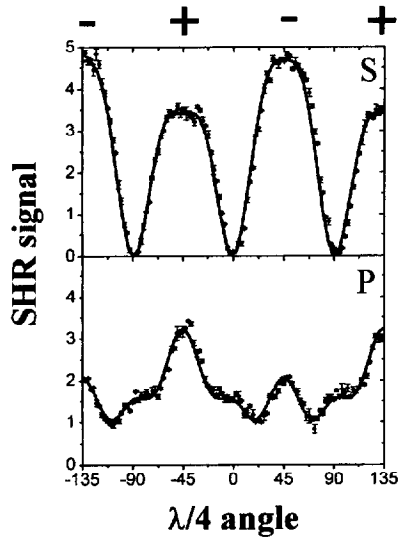


Figure 2 : composantes s (en haut) et p (en bas) du signal SHG obtenus pour le stilbène chiral de la table 1, tracées en fonction de l'angle du compensateur de Babinet-Soleil réglé en λ/4. Les points correspondent aux données expérimentales et les lignes aux ajustements théoriques

4.2. Base de Tröger

Nous avons ensuite étudié la base de Tröger de la table 1 [18] sous ses deux formes énantiomériques, en tant qu'exemple de couplage excitonique. Les deux chromophores non-linéaires donnent un fort signal SHG, exalté de plus par résonance à deux photons comme pour l'exemple précédent.

Les expériences mettent en évidence une forte activité optique en SHG : les ORD-SHG, CD-SHG et LD-SHG mesurés sont très importants et changent bien de signe d'un énantiomère à l'autre. Les rotations observées atteignent notamment un maximum de 64°, lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond au pic d'absorption.

4.3. Activité optique de second harmonique

Il est intéressant de comparer l'ordre de grandeur des activités optiques obtenus en SHG et avec les diagnostics usuels. Nous prendrons ici l'exemple des mesures de rotation avec la base de Tröger. En SHG, l'angle mesuré ne dépend pas de la densité surfacique de molécules car on mesure un rapport entre les signaux obtenus sur deux polarisations. Par contre, en optique linéaire, l'angle de rotation dépend de la concentration et de l'épaisseur de la cuve. Il faut donc multiplier la rotation spécifique par les données caractéristiques du film étudié en SHG pour pouvoir comparer les deux types de mesure, par exemple en se basant sur le rapport entre l'absorption du film et celle d'une cuve de concentration et d'épaisseur connue. Enfin, comme le pouvoir rotatoire de la solution est mesuré hors résonance en optique linéaire ($[\alpha]_{546}$ = 2250° pour c=0.05g/l dans l'éthanol), on utilise les résultats de SHG obtenus en s'éloignant le plus possible de la résonance : 27° pour un harmonique à 480 nm. Finalement, on obtient une "rotation spécifique de second harmonique" de 1 800 000 000 °, soit un gain de presque 6 ordres de grandeur par rapport aux techniques d'optique linéaire.

La mesure d'activité optique en SHG est donc une technique très sensible à la chiralité moléculaire. Ceci est dû au fait que l'on peut isoler les contributions chirales par un jeu de polarisation adéquat. Cependant, il faut être attentif au type de chiralité étudié : le CD-SHG est un bon diagnostic de chiralité, tandis que l'ORD-SHG sonde essentiellement les effets chiroptiques d'origine électrique. L'absence de rotation, comme dans le stilbène chiral, ou une très forte rotation, comme dans la base de Tröger, ne sont pas d'une interprétation aussi immédiate que les diagnostics équivalents en optique linéaire.

5. CONCLUSION

L'étude des molécules chirales par des techniques d'optique non-linéaire nécessite une double démarche. D'une part, nous avons étendu des modèles classiques de chiralité moléculaire aux effets non-linéaires du second ordre pour obtenir une approche microscopique de l'activité optique de second ordre. D'autre part, nous avons introduit les contributions multipolaires dans le formalisme usuel de l'optique non-linéaire pour caractériser les effets chiroptiques de SHG. Cette combinaison des effets non locaux et non linéaires, tant au niveau microscopique que macroscopique, permet de définir des protocoles expérimentaux d'observation d'effets chiroptiques non linéaires d'ordre deux et de les interpréter au niveau moléculaire.

Nos résultats expérimentaux se sont montrés en bon accord avec nos modélisations théoriques, ce qui permet de déterminer l'origine physique des effets chiroptiques non-linéaires en fonction du type de chiralité de la molécule étudiée. Les interprétations divergentes obtenues par les différents groupes utilisant ce type de technique s'expliquent ainsi par des types différents de chiralité dans les molécules étudiées et donc des signatures chirales différentes en SHG.

Mais surtout, ces expériences de SHG sont la seule technique expérimentale qui permet de distinguer entre les différents modèles microscopiques de chiralité moléculaire et donc de valider ces modèles. Ceci est dû à l'intrication entre les contributions chirales/achirales et locale/non locale dans cette technique non linéaire d'ordre pair. Cela explique aussi la très grande sensiblité de ces expériences.

Remerciements

Les auteurs remercient M. Alexandre, G. Lemercier et C. Andraud du Laboratoire de Stéréochimie et d'Interactions Moléculaires, UMR CNRS / ENS Lyon, pour la synthèse et la séparation énantiomérique des molécules étudiées ainsi que leur caractérisation, et pour de fructueuses discussions.

Références

[1] voir par exemple : Rodger A. and Norden B., Circular dichroism and linear dichroism (Oxford University Press, Oxford, 1997)
[2] Akhmanov S.A. and Zharikov V.I., *JETP Lett.* **6** (1967) 137
[3] Mesnil H. and Hache F., *Phys. Rev Lett.* **85** (2000) 4257-4260
[4] Mesnil H., Schanne-Klein M.C., F. Hache, M. Alexandre, G. Lemercier, C. Andraud, *Chem. Phys Lett.* **338** (2001) 269-276
[5] T. Petralli-Mallow, T.M. Wong, J.D. Byers, H.I. Yee and J.M. Hicks, *J. Phys Chem.* **97** (1993) 1383-1388.
[6] J.P. Byers, H.I. Yee and J.M. Hicks, *J. Chem. Phys* **101** (1994) 6233-6241.
[7] M. Kauranen, T. Verbiest, J J. Maki and A. Persoons, *J Chem Phys.* **101** (1994) 8193-8199.
[8] J.J. Maki, T. Verbiest, M. Kauranen, S. Van Elshocht and A. Persoons, *J Chem. Phys* **105** (1996) 767-772.
[9] S. Van Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, and A. Persoons, B.M.W. Langeveld-Voss and E.W. Meijer, *J Chem Phys* **107** (1997) 8201-8203.
[10] M.C. Schanne-Klein, F. Hache, A. Roy, C. Flytzanis and C. Payrastre, *J. Chem Phys.* **108** (1998) 9436-9443.
[11] A.A. Angeluts, A.V. Balakin, D. Boucher, I.G. Il'ina, N.I. Koroteev, P. Masselin, O.V. Mikhalev, A.V. Pakulev, E. Ferstein, and A.P. Shkurinov, *Optics and Spectroscopy* **87** (1999) 151
[12] F. Hache, H. Mesnil and M.C. Schanne-Klein, *J. Chem. Phys* **115** (2001) 6707-6715
[13] W. Kuhn, *Z. Phys. Chem Abt.* **4** (1929) 14.
[14] W. Kauzmann, Quantum Chemistry (Academic Press, New-York, 1957) pp. 546-725.
[15] Shen Y.R., *Ann Rev. Phys Chem.* **40** (1989) 327
[16] F. Geiger, R. Stolle, G. Marowsky, M. Palenberg, B.U. Felderhof, *Appl. Phys B* **61** (1995) 135 .
[17] M.C. Schanne-Klein, F. Hache, T. Brotin, C. Andraud, A. Collet, *Chem Phys. Lett.* **338** (2001) 159
[18] A. Tatibouët, M. Demeunynck, C. Andraud, A. Collet and J. Lhomme, *Chem. Commun* **162** (1999) 161-162.