Théories macroscopiques de l'activité optique

Thierry Ruchon

Sommaire

Introduction

Les premières théories de l'activité optique qui ont été proposées sont qualifiées de *macroscopiques*, au sens où le détail de l'interaction entre les molécules et la lumière n'est pas pris en considération. Deux de ces théories, sont détaillées dans ce chapitre. La première, due à Fresnel, se base sur sa découverte de la polarisation circulaire de la lumière. C'est la théorie dite «cinématique» de l'activité optique [1]. La deuxième, présentée au paragraphe B., est la théorie «électromagnétique» initiée par Drüde. Il s'agit de la résolution d'une équation d'onde dans laquelle les termes dipolaires magnétiques jouent un rôle important. Ce n'est pas beaucoup plus compliqué que l'équation d'onde habituelle, pour laquelle seule la polarisation électrique joue un rôle, et cela constitue un exemple pratique sortant un peu de l'ordinaire. Un exercice de TD un peu original en quelque sorte...

A. Théorie cinématique de Fresnel

Nous considérons des ondes planes de pulsation ω, se propageant sur l'axe (Oz) et dont les champs sont définis par des vecteurs du type

$$\vec{\mathbf{x}}\,(\vec{\mathbf{r}},t) = \mathcal{R}e\big(\underline{\vec{\mathbf{x}}}\,(\vec{\mathbf{r}},t)\,\big) = \mathcal{R}e\big(\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\,\left(\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}-\omega t\right)}\big) = \mathcal{R}e\big(\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\left(\frac{nz}{c}-t\right)}\big) \tag{1}$$

où $\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)}$ est un vecteur complexe constant, $\mathcal{R}e$ désigne la partie réelle, $\vec{\mathbf{k}}$ est le vecteur d'onde défini par $\vec{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\lambda_0}n\vec{\mathbf{e_z}} = \frac{\omega}{c}n\vec{\mathbf{e_z}}$ avec n l'indice, λ_0 la longueur d'onde dans le vide et $\vec{\mathbf{e_z}}$ le vecteur unitaire de l'axe (Oz). Si $\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)}$ est réel, l'onde est polarisée linéairement. Par contre, si

$$\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)} = x.\begin{pmatrix} 1 \\ \xi\,\mathrm{i} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

avec $\xi = \pm 1$, l'onde est polarisée circulairement. Le champ s'écrit

$$\vec{\mathbf{x}}\,(\vec{\mathbf{r}},t) = x.\begin{pmatrix} \cos\omega\left(\frac{nz}{c}-t\right) \\ -\xi\,\sin\omega\left(\frac{nz}{c}-t\right) \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{3}$$

Un observateur tourné vers la source qui reçoit l'onde obtenue en prenant $\xi = +1$, voit, en un point donné, le champ $\vec{\mathbf{x}}$ tourner dans le sens trigonométrique. Cette onde est par convention désignée comme circulaire gauche. L'onde obtenue en prenant $\xi = -1$ est l'onde circulaire droite.

En 1812, Biot interprète ses observations de l'activité optique comme une rotation du plan de polarisation de la lumière [2, 3, 4, 5]. En 1823, Fresnel montre *expérimentalement*, sur des cristaux et sur des liquides, que cette rotation est la conséquence d'une différence de vitesse de propagation des deux ondes polarisées circulairement gauche et droite[1]. Il fait alors le lien avec la première interprétation de Biot en décomposant une onde polarisée linéairement sur la base des polarisations circulaires. Plus précisément, on écrit n_d (resp. n_g) l'indice associé à l'onde circulaire droite (resp. gauche) et on note

$$\begin{cases} n_0 = \dfrac{n_g + n_d}{2} \\ \delta n = \dfrac{n_g - n_d}{2} \end{cases} \tag{4}$$

Une onde incidente plane polarisée linéairement sur l'axe Ox de vecteur $\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)} = x.(1,\ 0,\ 0)$ s'écrit dans la base des ondes polarisées circulairement

$$\underline{\vec{\mathbf{x}}}_{in}\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) = \frac{x}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} + \frac{x}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t} \tag{5}$$

L'onde émerge du milieu de longueur ℓ avec la polarisation

$$\underline{\vec{\mathbf{x}}}_{out}\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) = \frac{x}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ i \\ 0 \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t + i\frac{\omega n_g}{c}\ell} + \frac{x}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -i \\ 0 \end{pmatrix} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t + i\frac{\omega n_d}{c}\ell} \tag{6}$$

En décomposant les indices à l'aide des relations (4), on trouve

$$\underline{\vec{\mathbf{x}}}_{out}\left(\vec{\mathbf{r}}, t\right) = x \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\omega}{c}\delta n\ \ell\right) \\ -\sin\left(\frac{\omega}{c}\delta n\ \ell\right) \\ 0 \end{pmatrix} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega\left(\frac{n_0\,\ell}{c} - t\right)}. \tag{7}$$

En traversant le milieu, le vecteur $\underline{\vec{\mathbf{x}}}^{(0)}$ a donc tourné d'un angle

$$\boxed{\phi_{ao} = \frac{\omega}{c}\delta n\ \ell = \frac{\pi\left(n_g - n_d\right)\ \ell}{\lambda_0}.} \tag{8}$$

[1] C'est à cette occasion qu'il introduit le concept de *biréfringence circulaire*.

Par convention, la rotation correspondant à $n_g > n_d$ est comptée positivement. Elle se fait dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur tourné vers la source qui reçoit l'onde.

Cette théorie cinématique de l'activité optique a posé les bases de toutes les discussions ultérieures en les reportant sur la *biréfringence circulaire* des milieux chiraux.

B. Théorie électromagnétique de Drüde-Born-Fedorov

Le second modèle macroscopique de l'activité optique est basé sur la description électromagnétique, due à Maxwell, de l'interaction onde-matière. Ce modèle consiste à décrire l'activité optique en terme de polarisation et de magnétisation induites par l'onde lumineuse dans le milieu ; c'est-à-dire à relier ces grandeurs aux champs électriques et magnétiques de l'onde par des équations dites *constitutives*.

B.1 Équations constitutives

La première formulation de cette théorie est due à Drüde [6, 7] et a été reprise et complétée par Born et Fedorov[2]. À partir de considérations de symétrie et du principe de conservation de l'énergie, ils proposent les équations *macroscopiques* suivantes pour un milieu isotrope chiral [9] :

$$
\begin{aligned}
\vec{\mathbf{P}} &= \varepsilon_0 \chi^{(e)} \vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \beta^{(e)} \vec{\mathbf{rot}}\, \vec{\mathbf{E}} && (9.a) \\
\vec{\mathbf{M}} &= -\varepsilon_0 \beta^{(m)}\, \dot{\vec{\mathbf{E}}} && (9.b) \\
[\mathbf{Q}] &= 0 && (9.c)
\end{aligned}
\qquad (9)
$$

avec $\vec{\mathbf{P}}$ la polarisation du milieu, $\vec{\mathbf{M}}$ sa magnétisation, $[\mathbf{Q}]$ sa densité de quadrupôles électriques, $\chi^{(e)}$ sa polarisabilité et $\beta^{(e)}$ et $\beta^{(m)}$ des constantes. Il est de plus prévu que $\beta^{(e)} = \beta^{(m)}$. Comme cela est proposé par Lakthakia [8], ce système sera appelé «les équations constitutives de Drüde-Born-Fedorov».

[2] Une discussion approfondie du sujet est disponible dans le recueil d'articles concernant l'activité optique édité par Lakhtakia [8].

Dans la suite de ce paragraphe, l'équation d'onde pour les champs sera résolue en incluant ces termes sources. Ceci montrera que $\beta^{(e)}$ et $\beta^{(m)}$ déterminent l'activité optique. Cette résolution fait apparaître des termes assez inhabituels dans l'équation d'onde. Une deuxième méthode de résolution de l'équation d'onde, utilisant la théorie de la diffusion moléculaire et permettant de donner une justification intuitive à ces équations, est présentée dans le chapitre «théorie de la diffusion moléculaire».

B.2 Résolution des équations de Maxwell pour les champs

B.2.a Établissement de l'équation d'onde.

Les équations de Maxwell s'écrivent, en notation vectorielle et en notation indicielle, pour des ondes planes monochromatiques et en l'absence de courant[3]

$$\vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \vec{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \vec{\mathbf{B}}}{\partial t} \qquad \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta E_\gamma = c B_\alpha \tag{10a}$$

$$\vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \vec{\mathbf{H}} = \frac{\partial \vec{\mathbf{D}}}{\partial t} \qquad \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta H_\gamma = -c D_\alpha \tag{10b}$$

$$\vec{\boldsymbol{\nabla}} \cdot \vec{\mathbf{D}} = \rho \qquad \mathrm{i}\,\frac{\omega}{c} n_\alpha D_\alpha = \rho \tag{10c}$$

$$\vec{\boldsymbol{\nabla}} \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \qquad n_\alpha B_\alpha = 0 \tag{10d}$$

où la convention d'Einstein pour les indices a été utilisée, c'est-à-dire que l'on somme sur les indices muets répétés. Dans ces équations, $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ désigne le tenseur de Levy-Civita : il vaut 1 si les indices $\alpha\beta\gamma$ sont une permutation circulaire de (1,2,3), -1 si les indices $\alpha\beta\gamma$ sont une permutation circulaire de (3,2,1), et 0 sinon. $\vec{\mathbf{n}}$ est défini par $\vec{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\lambda_0}\vec{\mathbf{n}}$. Les vecteurs $\vec{\mathbf{D}}$ et $\vec{\mathbf{H}}$ sont

[3] Des formules d'analyse tensorielle utiles pour les calculs développés ici sont rappelées dans le chapitre en ligne «tenseurs». La résolution est menée en parallèle avec les deux notations.

définis par[4] [10]

$$\vec{\mathbf{D}} = \varepsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}} - \frac{1}{3}\vec{\boldsymbol{\nabla}} \cdot [\mathbf{Q}] \qquad D_\alpha = \varepsilon_0 E_\alpha + P_\alpha - \frac{1}{3}\nabla_\beta Q_{\alpha\beta} \tag{11a}$$

$$\vec{\mathbf{H}} = \frac{\vec{\mathbf{B}}}{\mu_0} - \vec{\mathbf{M}} \qquad H_\alpha = \frac{B_\alpha}{\mu_0} - M_\alpha. \tag{11b}$$

L'équation (10b) s'écrit alors

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \left(\frac{B_\gamma}{\mu_0} - M_\gamma \right) = -c D_\alpha. \tag{12}$$

Les équations (12) et (10a) donnent, en utilisant les formules d'analyse tensorielle rappelées dans un autre chapitre en ligne

$$\begin{aligned} -D_\alpha &= \frac{1}{\mu_0 c^2} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta \epsilon_{\gamma\delta\varepsilon} n_\delta E_\varepsilon - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma \\ &= \frac{1}{\mu_0 c^2} \left(\delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\varepsilon} - \delta_{\alpha\varepsilon}\delta_{\beta\delta} \right) n_\beta n_\delta E_\varepsilon - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma \\ &= \frac{1}{\mu_0 c^2} \left(n_\alpha n_\beta E_\beta - n^2 E_\alpha \right) - \frac{1}{c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma. \end{aligned} \tag{13}$$

Et sans utiliser ces formules :

$$\frac{\partial^2 \vec{\mathbf{D}}}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \vec{\mathbf{H}} \right) \tag{14a}$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \left(\frac{\vec{\mathbf{B}}}{\mu_0} - \vec{\mathbf{M}} \right) \right) \tag{14b}$$

$$= \vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \left(- \frac{\vec{\boldsymbol{\nabla}} \wedge \vec{\mathbf{E}}}{\mu_0} - \frac{\partial \vec{\mathbf{M}}}{\partial t} \right) \tag{14c}$$

Pour des ondes planes monochromatiques, on trouve

$$- \vec{\mathbf{D}} = \frac{1}{\mu_0 c^2} \vec{\mathbf{n}} \wedge \left(\vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{E}} \right) - \frac{\vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{M}}}{c} \tag{15}$$

[4]On voit ici apparaître un terme quadrupolaire électrique, qui ne joue aucun rôle dans le cas de l'activité optique des milieux chiraux isotropes. Par contre, par exemple dans le cas de l'activité optique de cristaux, ou dans le cas de la magnétochiralité, il joue un rôle aussi important que les polarisation dipolaires électriques et magnétiques.

On définit le vecteur déplacement électrique auxiliaire $\vec{\mathbf{D}}'$ par

$$\vec{\mathbf{D}}' = \vec{\mathbf{D}} - \frac{1}{c}\vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{M}} \qquad D'_\alpha = D_\alpha - \frac{1}{c}\epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta M_\gamma. \tag{16}$$

De (15) et (13), on déduit

$$n^2\,\vec{\mathbf{E}} - \left(\vec{\mathbf{n}} \cdot \vec{\mathbf{E}}\right)\,\vec{\mathbf{n}} - \mu_0 c^2 \vec{\mathbf{D}}' = 0 \quad \left(n^2 E_\alpha - n_\alpha n_\beta E_\beta\right) - \mu_0 c^2 D'_\alpha = 0. \tag{17}$$

Cette équation d'onde est valable dans le cas général où une magnétisation et des quadrupôles électriques sont induits dans le milieu. Pour une onde transverse, quand on néglige la magnétisation, elle se réduit à l'équation d'onde habituelle $n^2\,\vec{\mathbf{E}} - \mu_0 c^2 \vec{\mathbf{D}} = 0$. Les développements du paragraphe suivant montrent que cette approximation ne peut pas être effectuée dans le cas de l'activité optique.

B.2.b Rotation due à l'activité optique.

Supposons que le champ électrique de l'onde soit perpendiculaire à $\vec{\mathbf{n}}$. L'équation d'onde (17) devient

$$n^2\,\vec{\mathbf{E}} - \mu_0 c^2 \vec{\mathbf{D}}' = 0 \qquad n^2 E_\alpha - \mu_0 c^2 D'_\alpha = 0. \tag{18}$$

Les équations constitutives (9) permettent d'exprimer $\vec{\mathbf{D}}'$ sous la forme

$$D'_\alpha = \varepsilon_0\left(1 + \chi^{(e)}\right)E_\alpha - \varepsilon_0 \mathrm{i}\,\frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)} + \beta^{(m)}\right)\epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta E_\gamma \tag{19}$$

$$\vec{\mathbf{D}}' = \varepsilon_0\left(1 + \chi^{(e)}\right)\vec{\mathbf{E}} - \varepsilon_0 \mathrm{i}\,\frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)} + \beta^{(m)}\right)\vec{\mathbf{n}} \wedge \vec{\mathbf{E}} \tag{20}$$

En prenant un repère orthonormé $(\vec{\mathbf{e}}_x, \vec{\mathbf{e}}_y, \vec{\mathbf{e}}_z)$, avec $\vec{\mathbf{e}}_z$ parallèle à $\vec{\mathbf{k}}$ et en notant le champ électrique

$$\vec{\mathbf{E}} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{21}$$

l'équation d'onde (18) se réduit au système

$$\left\{\begin{array}{cccc} \left(1+\chi^{(e)}-n^2\right)E_1 & + & \mathrm{i}\,\frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)}+\beta^{(m)}\right)nE_2 & =0 \\ -\mathrm{i}\,\frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)}+\beta^{(m)}\right)nE_1 & + & \left(1+\chi^{(e)}-n^2\right)E_2 & =0 \end{array}\right. \tag{22}$$

Il n'a de solution non nulle que si son déterminant s'annule, soit

$$\left\{\begin{array}{lllll} n^2 & + & \frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)}+\beta^{(m)}\right)n & - & \left(1+\chi^{(e)}\right) \quad =0 \\ \text{ou} & & & & \\ n^2 & - & \frac{\omega}{c}\left(\beta^{(e)}+\beta^{(m)}\right)n & - & \left(1+\chi^{(e)}\right) \quad =0. \end{array}\right. \tag{23}$$

On note $n_0=\sqrt{1+\chi^{(e)}}$. Les solutions positives des deux équations (23) s'écrivent alors, compte tenu de $\sqrt{1+\chi^{(e)}} \gg \frac{\omega}{c}\beta^{(e)}, \frac{\omega}{c}\beta^{(m)}$

$$n_{g/d}=n_0\mp\frac{\omega}{c}.\frac{\beta^{(e)}+\beta^{(m)}}{2} \tag{24}$$

On montre que, comme attendu, les deux états propres correspondant à ces valeurs différentes de l'indice sont les ondes polarisées circulairement gauche pour l'indice n_g et circulairement droite pour l'indice n_d. Après traversée d'un échantillon de longueur ℓ, la rotation due à cette biréfringence circulaire qui est identifiée à l'activité optique s'écrit (8)

$$\boxed{\phi_{ao}=-\frac{2\pi^2\ell}{\lambda_0^2}\cdot\left(\beta^{(e)}+\beta^{(m)}\right)} \tag{25}$$

Compte tenu de l'égalité des constantes $\beta^{(e)}$ et $\beta^{(m)}$, la contribution à la rotation due à la magnétisation du milieu est égale à la contribution due à la polarisation. On ne peut donc pas négliger la magnétisation dans l'expression (16) du vecteur déplacement auxiliaire.

Bibliographie

[1] A. Fresnel : «*Mémoire sur les couleurs développées dans les fluides homogènes*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **20**, 163–194 (1849). 1

[2] J.-B. Biot : «*Mémoire sur un nouveau genre d'oscillations que les molécules de la lumière éprouvent en traversant certains cristaux*». Mémoires de la classe des sciences math. et phys. de l'Institut Impérial de France, **1**, 1–372 (1812). 3

[3] J.-B. Biot : «*Sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **2**, 41–136 (1817). 3

[4] J.-B. Biot : «*Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **13**, 39–175 (1835). Ce mémoire a été lu à l'Académie le 5 novembre 1832. 3

[5] J.-B. Biot : «*Mémoire sur les phénomènes rotatoires opérés dans le cristal de roche*». Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France, **20**, 221–442 (1849). Les travaux des années 1810 sont résumés dans les premières pages de ce mémoire et de celui de 1835. 3

[6] P. Drüde : «*The theory of optics*». Dover, New York (U.S.A.) (1959). 4

[7] P. Drüde : «*Précis d'optique*» pages 181–200. Gauthier-Villars, Paris (1912). Traduction française du *lehrbuch der optik*. 4

[8] A. Lakhtakia (rédacteur) : «*Selected papers on natural optical ac-*

tivity». SPIE optical engineering press, Bellingham (Washington, U. S. A.) (1990). 4

[9] F. I. Fedorov : «*On the theory of optical activity in crystals. I. The law of conservation of energy and the optical activity tensors.*». Optics and spectroscopy, **6** (1), 49–53 (1959). 4

[10] J. D. Jackson. Voir par exemple les pages 260 à 270 du livre de Jackson [11]. 6

[11] J. D. Jackson : «*Électrodynamique classique*». Dunod, Paris (France) (2001). 10