

SATURATION D'ACTIVITE OPTIQUE PAR LUMIERE LASER INTENSE

Stanisław KIELICH

*Chaire de Physique Moléculaire de l'Université A. Mickiewicz à Poznań,
Grunwaldzka 6, Pologne*

Reçu le 30 juin 1969

Light intensity-dependent changes in the optical rotation angle of isotropic media caused by an intense laser beam acting upon the wave itself or in concomitancy with another beam of different frequency are discussed quantitatively. In optically active molecular liquids these changes are small though observable when using giant pulse lasers. However, in solutions of helical macromolecules (e.g. polypeptides, proteins, nucleic acids, viruses) saturation of the optical reorientation effect can be achieved with continuously operating lasers of intermediate power when the variations in the optical rotation angle are large (of the order of hundredths) and thus readily measurable. Such studies will provide a new, direct method of determining the gyration anisotropy of prolate or oblate molecules and macromolecules as to value and sign.

Lorsqu'un milieu est soumis à une onde lumineuse (vecteur électrique E^ω oscillant à fréquence ω , vecteur d'onde k) et si la dispersion spatiale est faible, la polarisation dipolaire induite à fréquence ω s'exprime, en première approximation, par

$$P_{\sigma}^{\omega} = -i \chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega} E_{\tau}^{\omega} k_{\nu} \quad (1)$$

où le pseudotenseur $\chi_{\sigma\tau\nu}^{\omega}$ de rang 3 définit la susceptibilité de gyration naturelle du milieu dans l'approximation électrique dipolaire-quadripolaire.

D'après (1), l'angle de rotation optique par unité de longueur du milieu est

$$\theta = \frac{\pi}{\lambda} (n_{-} - n_{+}) = \frac{4\pi^2}{n\lambda} \chi_{xyz}^{\omega} k_z \quad (2)$$

où n_{-} et n_{+} sont les indices de réfraction de la lumière circulairement polarisée droite et gauche, se propageant selon l'axe z du référentiel de laboratoire.

Pour le cas d'un corps isotrope consistant en des microsystemes (molécules, macromolécules, ou particules) optiquement actifs, on peut écrire

$$\chi_{xyz}^{\omega} = \chi^{\omega} + \langle c_{x\alpha} c_{y\beta} c_{z\gamma} - \frac{1}{6} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \rangle \chi_{\alpha\beta\gamma}^{\omega} \quad (3)$$

où $\chi^{\omega} = \chi_{\alpha\beta\gamma}^{\omega} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} / 6$ est la susceptibilité gyrotrope moyenne, $c_{x\alpha}$, $c_{y\beta}$ et $c_{z\gamma}$ sont les cosinus des angles entre les axes x , y , z du référentiel de laboratoire et les axes α , β , γ du référentiel moléculaire, et le symbole $\langle \rangle$ désigne l'opération de moyenne statistique; $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ est le pseudotenseur-unité de Levi-Civita.

Si la distribution des microsystemes dans le milieu est tout à fait aléatoire, l'opération de la moyenne non-pesée conduit à $\langle c_{x\alpha} c_{y\beta} c_{z\gamma} \rangle = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} / 6$ et la partie anisotrope de la susceptibilité (3) disparaît. Par conséquent, la rotation optique de la formule (2) ne subit aucune variation et correspond à ce qu'on appelle l'activité optique ordinaire [1]. D'autre part, à supposer qu'il y a orientation des microsystemes par rapport à la direction du faisceau incident, due p. ex. à des champs extérieurs, l'opération de moyenne statistique dans le terme droit de (3) ne conduira plus à la disparition de l'anisotropie du tenseur $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{\omega}$, et l'angle de rotation optique (2) subira une variation. Nous considérerons ici les deux cas suivants:

a. Champs électriques alternants faibles $F = \sum F_n \exp(i\omega_n t)$ entraînant une réorientation Langevin partielle des microsystemes par l'entremise de leurs moments dipolaires électriques permanents μ (à condition que les fréquences ω_n ne soient pas excessives) ou de leurs ellipsoïdes de polarisabilité électrique linéaire décrits par le tenseur $\alpha_{\alpha\beta}$. Comme simplification, nous admettrons que celui-ci présente les éléments non-nuls α_{33} et $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ (ce qui est vrai pour les ellipsoïdes de rotation) et que le vecteur de champ F agit sous un angle Ω par rapport à la direction de propagation de l'onde (axe z). Alors la formule (3) devient

$$\chi_{xyz}^{\omega} = \chi^{\omega} + \left(\cos^2 \Omega - \frac{1}{3} \right) \delta \chi^{\omega} \Phi(F) \quad (4)$$

avec

$$\delta\chi^\omega = \frac{1}{2}(\chi_{123}^\omega - \chi_{213}^\omega) - \frac{1}{4}(\chi_{231}^\omega - \chi_{321}^\omega) - \frac{1}{4}(\chi_{312}^\omega - \chi_{132}^\omega) \quad (5)$$

désignant l'anisotropie de la susceptibilité de gyration, et où les fonctions de réorientation des microsystemes dans le champ F sont, dans une approximation quadratique

$$\Phi(F) = \frac{1}{15kT} \sum_n \sum_m F_n F_m \frac{\exp\{i(\omega_n + \omega_m)t\}}{1 + i(\omega_n + \omega_m)\tau_B} \times \left\{ \alpha_{33} - \alpha_{11} + \frac{\mu_3^2}{2kT(1 + i\omega_n\tau_D)} + \frac{\mu_3^2}{2kT(1 + i\omega_m\tau_D)} \right\} \quad (6)$$

Ici, τ_D est le temps de relaxation dipolaire de Debye et $\tau_B = \tau_D/3$ celui de relaxation de biréfringence [2].

En particulier, à $\omega = 0$, les formules (4)-(6) définissent la variation quadratique de rotation causée par un champ électrique statique [3]. Si $\omega\tau_D$ et $\omega\tau_B$ sont simultanément très grands, on obtient la variation due à la lumière intense [4,5].

b. La lumière de laser, d'intensité I_L grande, en agissant (par son vecteur électrique E^{ω_L}) sur les ellipsoïdes de polarisabilité des microsystemes, peut les amener à s'aligner assez fortement pour produire de fortes variations nonlinéaires de l'angle de rotation optique. Dans le cas où la lumière de laser est linéairement polarisée au vecteur E^{ω_L} oscillant sous l'angle Ω par rapport à la direction du faisceau mesurant E^ω , la fonction de réorientation optique de la formule (4) prend la forme [6,7]

$$\Phi(\pm q_1) = \pm \frac{3 \exp(\pm q_1)}{4\sqrt{q_1} \int_0^{\sqrt{q_1}} \exp(\pm t^2) dt} \mp \frac{3}{4q_1} - \frac{1}{2} \quad (7)$$

où

$$q_1 = |\alpha_{33}^{\omega_L} - \alpha_{11}^{\omega_L}| I_L^1 / 2kT$$

est un paramètre sans dimensions de réorientation optique des microsystemes, le signe "+" se référant au cas de microsystemes élongés (anisotropie positive, $\alpha_{33} > \alpha_{11}$ comme dans le CS_2) et le signe "-" à celui de microsystemes aplatis (anisotropie négative, $\alpha_{33} < \alpha_{11}$, p. ex. C_6H_6). La fonction (7) rend compte, en plus, de l'index de réfraction saturable [8], de la saturation de diffusion de lumière de laser [6], ainsi que de la saturation de l'effet Kerr optique [9].

c) Variation auto-induite de l'activité optique; ce phénomène intervient quand un faisceau unique très intense et circulairement polarisé se propage selon l'axe z ; on a

$$\chi_{xyz}^{\omega_L} = \chi^{\omega_L} + \frac{2}{3} \delta\chi^{\omega_L} \Phi(\mp q_c) \quad (8)$$

la fonction de réorientation $\Phi(\mp q_c)$ étant toujours de la forme (7) toutefois avec inversion des signes, et le paramètre de réorientation q_1 étant remplacé par un paramètre

$$q_c = |\alpha_{33}^{\omega_L} - \alpha_{11}^{\omega_L}| (I_L^- + I_L^+) / 4kT$$

adapté à la lumière circulairement polarisée aux intensités I_L^-, I_L^+ des deux rotations.

A partir des expressions (2) et (4), la variation relative de l'angle de rotation optique due à un faisceau laser intense est

$$\frac{\theta_1 - \theta_0}{\theta_0} = \left(\cos^2 \Omega - \frac{1}{3} \right) \frac{\delta\chi^{\omega_L}}{\chi^\omega} \Phi(\pm q_1) \quad (9)$$

θ_0 étant l'angle de rotation indépendant de l'intensité lumineuse [1].

Dans le cas de réorientation optique faible ($q < 1$), on approximera la fonction (7) par la série

$$\Phi(\pm q_1) = \pm \frac{2q_1}{15} + \frac{4q_1^2}{315} \mp \frac{8q_1^3}{4725} + \dots \quad (7a)$$

et l'éq. (9) donne le résultat précédent [4] dans une approximation linéaire par rapport à I_L .

Dans le cas de saturation optique, lorsque tous les microsystemes sont complètement alignés, la fonction $\Phi(+q)$ tend à 1 et $\Phi(-q)$ à $-\frac{1}{2}$ (fig. 1). On voit que l'étude de la saturation optique d'angle de rotation constitue une méthode directe de mesurer la valeur de l'anisotropie de

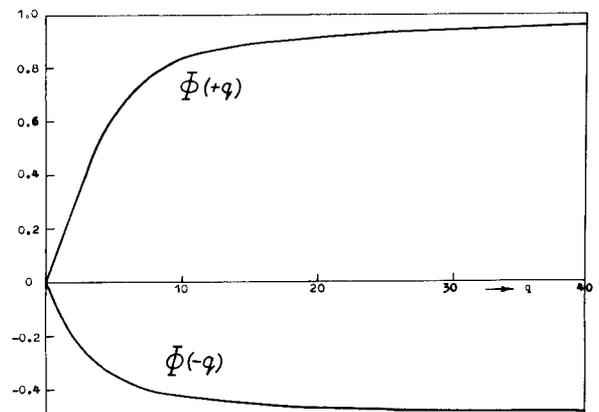


Fig. 1. Allure de la fonction de réorientation $\Phi(\pm q)$ de la formule (7), pour des microsystemes élongés et aplatis.

gyration naturelle (5) permettant en même temps de déterminer le signe de cette anisotropie en fonction de la structure des microsystemes. Les mêmes informations pourront être obtenues à partir de l'étude de la variation auto-induite de angle de rotation optique (8).

Puisque, actuellement, on mesure la variation absolue d'indice optiquement induite Δn [11], il paraît utile d'écrire encore la formule

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_c} = 4 \frac{\Delta \theta_1}{\Delta \theta_c} = -2 \frac{\Phi(\pm q_1)}{\Phi(\mp q_c)} \quad (10)$$

où Δn_1 , Δn_c sont respectivement les variations absolues d'indice et $\Delta \theta_1$, $\Delta \theta_c$ les variations d'angle de rotation optique résultant des formules (8) et (9) à $\Omega = 90^\circ$ pour la lumière linéairement et circulairement polarisée. Puisque $q_1 = 2q_c$ dans le cas de réorientation faible, et compte tenu de (7a), le rapport (10) vaut 4, tandis que dans celui de saturation complète il est encore égal à 4 pour des microsystemes élongés mais vaut 1 pour des microsystemes aplatis.

Les petites molécules optiquement actives présentent une anisotropie de polarisabilité ne dépassant pas 10^{-23} cm^3 et un paramètre de réorientation $q_1 = 10^{-10} I_L$ à $T = 300^\circ\text{K}$. Ainsi, afin d'obtenir une variation (9) de l'ordre 10^{-3} encore mesurable, il faudrait recourir à un faisceau de laser avec un vecteur électrique de 10^4 ués. Jusqu'à présent, on a réussi à mesurer la biréfringence induite optiquement dans des liquides [10] qui est proportionnelle à l'intensité I_L du faisceau de laser. Mais on n'a pas pu observer [12] de nonlinéarité optique (dépendance de I_L plus que linéaire) dans les liquides moléculaires, car le claquage intervenait toujours. Ainsi, dans de telles substances, la saturation optique demandant un faisceau dont le vecteur électrique serait de 10^5 ués n'est pas expérimentalement possible. Peut-être réussira-t-on à perfectionner les méthodes de manière à rendre mesurables des variations (9) au-dessous de 10^{-3} .

D'autre part, on peut atteindre un degré considérable d'alignement dans les solutions diluées de macromolécules rigides, où même la saturation électrique apparaît facilement [7]. Tinoco [13], dans des solutions de poly- γ -benzyle-L-glutamide, avait observé des variations de l'angle de rotation optique proportionnelles au carré du champ électrique statique. Certes, en agissant par impulsions de laser, il faudra mener l'expérience de façon à permettre aux macromolécules (ou aux particules colloïdales) de suivre le champ lumineux. Le temps de relaxation, pour les protéines aqueuses, sont de 10^{-6} à 10^{-8} sec et leur

anisotropie de l'ordre de 10^{-18} cm^3 , d'où $q_1 = 10^{-5} I_L$, et l'on peut encore avoir recours aux lasers à rubis de grande puissance donnant des impulsions de quelques microsecondes et un champ électrique de 100 ués (et même 10^4 ués au foyer), ce qui produit des variations de plusieurs centièmes dans l'angle de rotation (9) faciles à mesurer. Les macromolécules géantes de la biologie ont des temps de relaxation assez longues (10^{-2} - 10^{-4} sec); en étudiant leurs solutions il faudra employer des lasers à action continue mais de puissance aussi grande que possible. L'anisotropie d'une solution de virus de la mosaïque du tabac est d'ordre 10^{-14} [7] et son temps de relaxation 10^{-3} sec, donc le paramètre d'orientation est élevé $q_1 = 0.1 I_L$, et l'on pourra obtenir la saturation optique complète d'après la formule (9) en employant p. ex. un laser à argon puissant au faisceau porteur d'un champ électrique de 5-10 ués. Des effets aussi considérables auront lieu dans les solutions de collagène, de DNA, etc. [2], [7] où il suffira d'un laser à gaz de puissance intermédiaire pour obtenir des variations de quelques centièmes de l'angle de rotation.

REFERENCES

- [1] M. Born, *Optik* (Springer, Berlin, 1933).
- [2] H. Benoit, *Ann. Phys.* 6 (1952) 561 et travaux y cités.
- [3] I. Tinoco Jr. et W. G. Hammerle, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1619.
- [4] S. Kielich, *Phys. Letters* 25A (1967) 517; *Acta Phys. Polon.* 35 (1969) 861.
- [5] P. W. Atkins et L. D. Barron, *Proc. Roy. Soc. (London)* A306 (1968) 119.
- [6] S. Kielich, *Appl. Phys. Letters* 13 (1968) 371.
- [7] C. T. O'Konski, K. Yoshioka et W. H. Orttung, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1558; M. J. Shah, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 2691; K. Yoshioka et C. T. O'Konski, *Biopolymers* 4 (1966) 499.
- [8] W. G. Wagner, H. A. Haus et J. H. Marburger, *Phys. Rev.* 175 (1968) 256 et travaux y cités.
- [9] S. Kielich, *Acta Phys. Polon.* 34 (1968) 1093.
- [10] G. Mayer et F. Gires, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 258B (1964) 2039; M. Paillette, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 262B (1966) 264.
- [11] M. Paillette, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 267B (1968) 29.
- [12] J. R. Lalanne et P. Bothorel, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 263B (1966) 693; J. R. Lalanne, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 265B (1967) 1181.
- [13] I. Tinoco Jr., *J. Chem. Soc.* 81 (1959) 1540.