

# Théories microscopiques de l'activité optique

*Thierry Ruchon*

## Sommaire

---

<b>A. Introduction</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>B. Origine des modèles microscopiques</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>C. Modèle hélicoïdal de Drüde et Condon : contribution des champs statiques</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>D. Modèle des dipôles faiblement couplés de Born et Kuhn : contribution des champs dynamiques</b>	<b>8</b>
<b>E. Modèle quantique de Rosenfeld</b> . . . . .	<b>11</b>

---

## A. Introduction

Les procédures «macroscopiques» décrites dans le chapitre en ligne correspondant ne précisent pas pourquoi, dans les milieux chiraux, une onde polarisée sur l'axe  $\vec{e}_x$  induit, par exemple, une densité de dipôles électriques sur l'axe  $\vec{e}_y$  proportionnelle à  $\mathbf{rot} \vec{E}$ . Les théories microscopiques

de l'activité optique tentent de répondre à cette question en examinant la réponse moléculaire à ce champ incident.

Les vecteurs polarisation et magnétisation donnés par les relations constitutives de Drüde-Born-Fedorov sont reliés aux dipôles microscopiques  $\vec{\mu}$  et  $\vec{m}$  induits sur chaque molécule par

$$\vec{P} = N\vec{\mu} \quad (1a)$$

$$\vec{M} = N\vec{m} \quad (1b)$$

où  $N$  est la densité de molécules. La comparaison des équations constitutives macroscopiques (voir chapitre en ligne correspondant) et de (1) donne

$$\begin{cases} \vec{\mu} &= \varepsilon_0\alpha\vec{E} - \varepsilon_0\beta_\mu^{(e)}\mathbf{rot}\vec{E} = \varepsilon_0\alpha\vec{E} + \varepsilon_0\beta_\mu^{(e)}\dot{\vec{B}} \\ \vec{m} &= -\varepsilon_0\beta_\mu^{(m)}\dot{\vec{E}} \end{cases} \quad (2)$$

avec<sup>1</sup>

$$\begin{cases} N\alpha = \chi^{(e)} \\ N\beta_\mu^{(e)} = \beta^{(e)} \\ N\beta_\mu^{(m)} = \beta^{(m)} \end{cases} . \quad (3)$$

La question revient donc à trouver une origine moléculaire aux deux constantes  $\beta_\mu^{(e)}$  et  $\beta_\mu^{(m)}$ .

Dans ce paragraphe, après une introduction rappelant les principales contributions proposées au XIX<sup>ème</sup> siècle, les réponses classiques et quantiques apportées par la suite sont présentées.

## B. Origine des modèles microscopiques

Dans les mémoires de Biot, en 1817, l'origine moléculaire de l'activité optique des liquides est déjà explicitement formulée [1] :

«De là je dus conclure que l'action ainsi exercée par les liquides dont il s'agit était une action moléculaire, c'est-à-dire

<sup>1</sup>L'indice  $\mu$  dans les constantes  $\beta_\mu^{(e)}$  et  $\beta_\mu^{(m)}$  désigne des quantités microscopiques.

exercée par leurs dernières particules, et uniquement dépendante de leur constitution individuelle, sans aucune relation avec les positions de ces particules entre elles, ni avec leur mutuelles distances...»

Par ailleurs, en 1825, Fresnel est le premier à suggérer que les milieux optiquement actifs doivent être arrangés de façon hélicoïdale [2] :

«Le cristal de roche présente des phénomènes optiques qu'on ne peut concilier avec le parallélisme complet des lignes moléculaires, et qui sembleraient indiquer une déviation progressive et régulière de ces lignes dans le passage d'une tranche du milieu à la suivante.»

Finalement, le lien entre la dissymétrie moléculaire et l'activité optique sera définitivement établi par Pasteur en 1848<sup>2</sup> [3] :

«Les atomes de l'acide droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés au sommet d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a un groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable.»

Cependant, la forme de la dissymétrie, hélice ou tétraèdre, reste mystérieuse et surtout la question du mécanisme n'est pas élucidée.

Par ailleurs, Les travaux de Laurent dans les années 1840 et de Kekulé dans les années 1860, conduisent à l'avènement de la *chimie structurale*. Ils débouchent, en 1874, sur la découverte de la structure tétraédrique du carbone par Van't Hoff et Le Bel. Ceux-ci établissent du même coup le lien entre l'activité optique des composés organiques et le carbone asymétrique, appuyant la seconde proposition de Pasteur. La même année, Boltzmann utilise ces résultats en association avec la théorie électromagnétique de Maxwell pour suggérer que *i*) l'activité optique est due à l'interaction simultanée du champ électromagnétique avec différentes parties

---

<sup>2</sup>Il rendra hommage à Fresnel à cette occasion en citant l'extrait de 1825 reproduit ci-dessus avec l'introduction suivante : «Fresnel, par une de ses vues de génie, comme il en eut tant, avait en quelque sorte pressenti cette cause de la polarisation rotatoire.»

de la molécule, *ii*) que c'est un effet qui doit dépendre du rapport entre la taille de la molécule et la longueur d'onde [4]. Néanmoins, Drüde, en 1900, voulant donner une justification microscopique aux équations constitutives qu'il propose, revient à la première proposition de Pasteur, c'est-à-dire à un modèle de molécule hélicoïdale [5, 6] :

«Nous obtiendrons l'interprétation d'un milieu isotrope dissymétrique, en supposant que les molécules d'une solution sont constituées par des tétraèdres irréguliers identiques [...]. On a une représentation directe [des équations constitutives] en admettant que dans chaque molécule existent plusieurs ions (ou électrons) liés ensemble dont la trajectoire ne reste pas une ligne droite mais devient une hélice, enroulée dans un sens ou dans l'autre sous l'influence de la structure moléculaire.»

Ces deux approches (de Boltzmann et de Drüde) vont donner lieu, parallèlement, à d'importants développements qui sont brièvement présentés dans les paragraphes suivants. L'idée commune est de considérer, pour une molécule, les perturbations mutuelles que ses charges électriques se font subir via les champs qu'elles induisent sur leurs voisines. Ces champs sont :

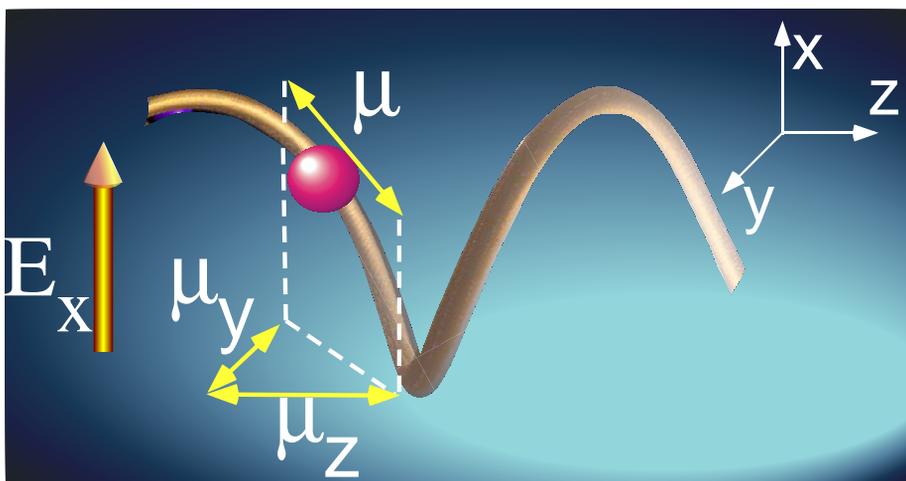
- soit des champs *statiques*, comme par exemple ceux dus à la répulsion coulombienne,
- soit des champs *dynamiques*, comme ceux dus à la polarisation des atomes par l'onde lumineuse.

Parallèlement, dans les années 1930, la mécanique quantique se développe. Elle conduit à une troisième proposition de modèle microscopique que nous présenterons très rapidement au paragraphe E.

### C. Modèle hélicoïdal de Drüde et Condon : contribution des champs statiques

Historiquement, le premier mécanisme de couplage par des champs statiques est dû à Drüde. Pour lui, les électrons de la molécule sont contraints, par leur environnement, à se déplacer sur des trajectoires en hélices. Lorsqu'ils sont excités par une onde lumineuse polarisée par exemple suivant

(Ox), ils induisent un dipôle oscillant suivant (Oy), c'est-à-dire perpendiculaire à l'excitation (cf. figure 1). L'origine physique de la contrainte



**Figure 1** - Schéma de principe du modèle de couplage statique de Drüde. Les électrons sont contraints à se mouvoir sur des chemins hélicoïdaux. Une excitation par un champ électrique dirigé sur l'axe (Ox) crée donc un dipôle électrique sur l'axe (Oy) et sur l'axe (Oz).

hélicoïdale sur le mouvement n'est pas explicitée.

Dans les années 1920, l'approximation de Hartree pour les spectres électroniques est développée avec succès [7]. Elle consiste à considérer chaque électron évoluant dans le champ *statique* dû à la distribution moyenne des charges du noyau et des autres électrons ; l'idée est très proche de celle de Drüde. Condon se demande alors si, en prenant un potentiel *statique* ayant la bonne dissymétrie, l'activité optique « ferait son apparition » [8]. Il traite le problème en détail dans la référence [9] en prenant un potentiel du type  $V = Axyz$  où  $A$  est une constante et  $x, y, z$  les coordonnées de l'électron étudié<sup>3</sup>. Il déduit l'expression de l'activité optique associée.

<sup>3</sup>C'est le potentiel le plus simple qui change de signe quand on échange les coordonnées de la molécule par leur opposé, c'est-à-dire quand on applique l'opérateur parité à la molécule.

Ce modèle a été perfectionné par la suite. Citons en particulier la formulation particulièrement pédagogique de Kauzmann [10]. Grâce au développement de *règles de secteur* qui permettent de prévoir le signe de l'activité optique, comme les règles des quadrants et de l'octant, il est toujours utilisé pour certaines classes de molécules et de transitions, en particulier pour les transitions magnétiques des cétones saturées. Il est maintenant connu sous le nom de *modèle à un électron*, ou *modèle de couplage statique*.

## D. Modèle des dipôles faiblement couplés de Born et Kuhn : contribution des champs dynamiques

L'intuition de Boltzmann de considérer l'interaction simultanée entre l'onde et plusieurs dipôles induits sur la molécule va conduire à un second modèle de l'activité optique. La molécule est considérée comme formée d'unités distinctes qui sont fixes les unes par rapport aux autres et qui sont polarisées sous l'effet du champ électrique oscillant d'une onde lumineuse. Les charges de chaque unité rayonnent un champ sur les unités voisines qui s'ajoute au champ incident. Ceci se traduit par l'introduction d'un couplage entre les unités, couplage proportionnel au champ exciteur. Ce modèle est appelé *modèle de couplage dynamique*. Deux formulations équivalentes ont été proposées, respectivement par Born et Oseen en 1915 [11, 12] et par Gray [13], de Malleman [14] et Boys [15] à partir de 1916.

Born et Oseen partent du modèle de l'électron élastiquement lié et y ajoutent une *force de couplage* harmonique. Dans le cadre de la mécanique classique, le problème se ramène à la détermination de modes propres d'oscillation d'un système d'oscillateurs couplés. Ils déduisent alors les mouvements en régime forcé par un champ électrique harmonique et finalement, les dipôles induits par ce champ. Il a été repris par Gans [16] et, dans un article de 1930 resté célèbre, appliqué par Kuhn au cas de deux oscillateurs anisotropes couplés [17]. Enfin, Born l'a repris dans le cas de 4 oscillateurs couplés en 1935 [18]. Il précise alors que *le couplage principal entre les unités provient des champs électriques dipolaires rayonnés par les dipôles*

induits sur chaque unité.

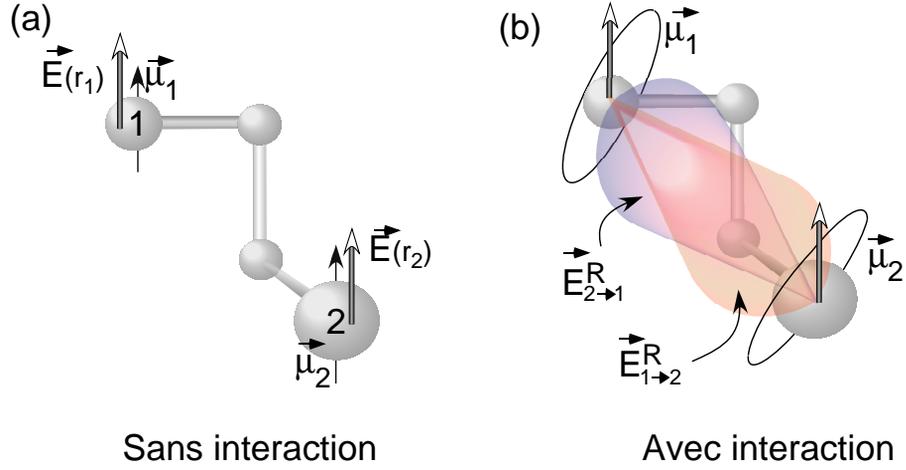
Pour l'autre formulation de ce modèle, Gray, puis de Mallemann et Boys, partent non pas de l'équation du mouvement électronique, mais de la relation définissant la polarisabilité propre  $[\alpha]$  des unités, soit  $\vec{\mu} = \varepsilon_0 [\alpha] \vec{\mathbf{E}}^{(t)}$  où  $\vec{\mu}$  est le dipôle électrique induit et  $\vec{\mathbf{E}}^{(t)}$  le champ électrique total sur l'unité. Ce champ se compose, d'une part du champ incident de l'onde,  $\vec{\mathbf{E}}$ , et d'autre part du champ rayonné par les multipôles induits sur les unités voisines. Compte tenu de cette dernière perturbation, la relation entre le dipôle induit et le champ de l'onde s'écrit  $\vec{\mu} = \varepsilon_0 [\alpha'] \vec{\mathbf{E}}$  où l'on définit une polarisabilité effective  $[\alpha']$  différente de  $[\alpha]$ . À partir de  $[\alpha']$  ils déterminent l'activité optique. Dans la suite de ce paragraphe, nous détaillons ce modèle.

En se restreignant comme suggéré par Born [18], aux champs rayonnés par les dipôles électriques induits et en utilisant une approche perturbative, une forme approchée de  $[\alpha']$  peut être obtenue. Pour cela, la molécule chirale modèle de Kuhn [17] est utilisée. Elle est constituée de quatre atomes disposés selon le schéma 2.a. Seuls les deux atomes extrêmes sont polarisables, leurs polarisabilités étant anisotropes. Elles sont notées  $[\alpha_1]$  et  $[\alpha_2]$ . Les vecteurs  $\vec{\mathbf{r}}_1$  et  $\vec{\mathbf{r}}_2$  désignent leurs positions et  $\vec{\mathbf{r}}_{12}$  est le vecteur  $\vec{\mathbf{r}}_2 - \vec{\mathbf{r}}_1$ . Sa norme vaut  $r_{12}$  et ses composantes sont  $(x_{12}, y_{12}, z_{12})$ . Le champ électrique de l'onde lumineuse s'écrit  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1)$  en  $\vec{\mathbf{r}}_1$  et  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2)$  en  $\vec{\mathbf{r}}_2$ . À l'ordre zéro des perturbations, les atomes 1 et 2 acquièrent alors les dipôles induits (figure 2.a)

$$\begin{cases} \vec{\mu}_1 &= \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1) \\ \vec{\mu}_2 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) \end{cases} \quad (4)$$

Ces dipôles oscillent à la même fréquence que le champ exciteur  $\vec{\mathbf{E}}$  et rayonnent donc un champ électrique qui interfère avec l'excitation. On note  $\vec{\mathbf{E}}_{1 \rightarrow 2}^R$  le champ additionnel que le dipôle 1 rayonne sur le dipôle 2. En tenant compte de cette perturbation, le champ sur l'atome 2 est  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) + \vec{\mathbf{E}}_{1 \rightarrow 2}^R$ . On considère les dimensions atomiques petites devant la longueur d'onde. Le champ dipolaire rayonné s'écrit alors

$$\vec{\mathbf{E}}_{1 \rightarrow 2}^R(\vec{\mathbf{r}}_{12}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}^3} \left( \vec{\mu}_1 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mathbf{r}}_{12})}{r_{12}^2} \vec{\mathbf{r}}_{12} \right). \quad (5)$$



**Figure 2** - *Approche perturbative du modèle de couplage dynamique.* (a) Soumis au champ électrique  $\vec{E}$  d'une onde, les atomes 1 et 2 acquièrent les dipôles  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$ . (b) Ces dipôles rayonnent et se perturbent mutuellement par des champs additionnels  $\vec{E}_{1\rightarrow 2}^R$  et  $\vec{E}_{2\rightarrow 1}^R$ . Comme ces champs sont déphasés par rapport à  $\vec{E}$  et ne lui sont pas colinéaires, les dipôles  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  peuvent alors devenir elliptiques.

On définit la matrice de rayonnement  $[\mathbf{T}_{12}]$  par :

$$[\mathbf{T}_{12}] = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}^3} \left( [\delta] - \frac{3}{r_{12}^2} \cdot \begin{pmatrix} x_{12}x_{12} & x_{12}y_{12} & x_{12}z_{12} \\ x_{12}y_{12} & y_{12}y_{12} & y_{12}z_{12} \\ x_{12}z_{12} & y_{12}z_{12} & z_{12}z_{12} \end{pmatrix} \right) \quad (6)$$

où  $[\delta]$  représente le tenseur identité. L'équation (5) s'écrit

$$\vec{E}_{1\rightarrow 2}^R = [\mathbf{T}_{12}] \cdot \vec{\mu}_1. \quad (7)$$

Le dipole induit  $\vec{\mu}_2$  s'écrit donc

$$\begin{aligned}
\vec{\mu}_2 &= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left( \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) + \vec{\mathbf{E}}_{1 \rightarrow 2}^R \right) \\
&= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left( \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \cdot \vec{\mu}_1 \right) \\
&= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left( \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \left( \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1) + \vec{\mathbf{E}}_{2 \rightarrow 1}^R \right) \right) \\
&= \varepsilon_0 [\alpha_2] \cdot \left( \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2) + [\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1) + \dots \right). \quad (8)
\end{aligned}$$

Le membre de droite de la formule (8) n'est à priori pas parallèle à  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2)$ . De plus, à cause de l'extension spatiale de la molécule,  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2)$  et  $\vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1)$  sont déphasés l'un par rapport à l'autre. Le dipôle induit  $\vec{\mu}_2$  est donc elliptique dans le cas général (*cf.* figure 2.b). Après moyennage spatial sur les différentes orientations possibles de la molécule, on montre que la relation liant  $\vec{\mu}$  à  $\vec{\mathbf{E}}$  prend la forme des équations constitutives de Drüde (2) [19].

Une version non perturbative de cette théorie existe, proposée par Applequist<sup>4</sup>. Sa présentation est un peu plus technique, faisant appel à une formulation tensorielle. Elle est exposée dans ma thèse. Je me tiens à votre disposition si vous vouliez accéder à cet extrait.

## E. Modèle quantique de Rosenfeld

Le modèle quantique de l'activité optique a été fait en 1928 par Rosenfeld [20]. Il est détaillé dans les références [21, 22, 10, 23] par exemple. Seul son principe et les conclusions seront rappelés ici. Le lien entre ce modèle et les autres modèles présentés jusqu'ici sera précisé à la fin de ce paragraphe.

Une molécule dont l'hamiltonien non perturbé est noté  $H$  est considérée. Les états propres de  $H$  sont notés  $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle\}$  et sont asso-

<sup>4</sup>Remarquons que l'approximation effectuée dans l'équation (8) revient à considérer un couplage faible, c'est-à-dire un champ de perturbation,  $[\mathbf{T}_{12}] \varepsilon_0 [\alpha_1] \cdot \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_1)$  beaucoup plus petit que le champ de l'onde  $\simeq \vec{\mathbf{E}}(\vec{\mathbf{r}}_2)$ . Si on suppose que la polarisabilité atomique est de l'ordre du rayon atomique au cube, noté  $a^3$ , ceci revient à supposer  $\frac{a^3}{r_{12}^3} \ll 1$ , c'est-à-dire des distances inter-atomiques dans la molécule grandes devant le rayon atomique. Cette approximation est donc assez forte.

ciés aux valeurs propres  $E_1, E_2, \dots, E_n$ . On note  $\omega_{ij} = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$  et  $\langle \varphi_i | \vec{\mu} | \varphi_j \rangle = \vec{\mu}_{ij}$  où  $\vec{\mu}$  est le dipôle électrique. La molécule est supposée perturbée par une onde lumineuse plane dont le potentiel vecteur est développé au premier ordre en  $r/\lambda$ , où  $r$  représente la variable d'espace. En utilisant la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre et en considérant un milieu isotrope, on trouve, après des calculs qui ne sont pas détaillés ici, que les valeurs moyennes des moments dipolaires électrique et magnétique induits responsables de l'activité optique s'écrivent

$$\begin{cases} \vec{\bar{\mu}} = \frac{2}{3\hbar} \sum_{j \neq i} \frac{\text{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \dot{\vec{\mathbf{B}}} \\ \vec{\bar{\mathbf{m}}} = \frac{2}{3\hbar} \sum_{j \neq i} \frac{\text{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \dot{\vec{\mathbf{E}}} \end{cases} \quad (9)$$

Dans ces expressions, les termes de polarisabilité isotrope ont été omis. Ces équations sont analogues aux équations constitutives microscopiques (2). De plus l'égalité des constantes  $\beta_\mu^{(e)}$  et  $\beta_\mu^{(m)}$  est retrouvée.

Bien que l'approche microscopique quantique de Rosenfeld (perturbation du hamiltonien par un champ lumineux) semble différente des approches microscopiques classiques de Drüde et Condon (mouvement hélicoïdal d'un électron) et de Born et Kuhn (couplage dynamique de deux électrons oscillants), Kirkwood a établi un lien entre ces différents traitements [24]. Même si ce n'est pas indispensable pour la suite, nous exposons la façon dont ce lien peut être établi, en rappelant sa présentation proposée par Kauzmann [10, 25].

La contribution de la transition  $ji$  à la constante  $\beta_\mu^{(e)}$  dans l'équation (9) s'écrit

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3\hbar} \frac{\text{Im}[\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{\mathbf{m}}_{ji}]}{\omega_{ji}^2 - \omega^2} \quad (10)$$

où  $\vec{\mu}_{ji}$  et  $\vec{\mathbf{m}}_{ji}$  sont les moments induits par cette transition. Comme cela est actuellement fait dans le modèle des groupes indépendants de l'activité optique [26], la molécule est subdivisée en groupes ou unités séparés, ayant des propriétés spectroscopiques indépendantes. Ces groupes sont désignés par l'indice  $g$ . En exprimant les moments induits globaux en fonction des

moments particuliers induits sur les groupes, notés  $\vec{\mu}_{ij}^g$  et  $\vec{m}_{ji}^g$ , cette expression se réécrit après calculs [10, 25]

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3\hbar(\omega_{ij}^2 - \omega^2)} \left( R_{ij}^{(0)} + R_{ij}^{(1)} + R_{ij}^{(2)} \right) \quad (11)$$

$$\text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{ij}^{(0)} = \sum_g \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot \vec{m}_{ji}^g) \\ R_{ij}^{(1)} = \frac{e}{2m} \sum_{g, g'} \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot (\vec{R}_{ji}^{g'} \wedge \vec{P}_{ji}^{g'})) \\ \quad = \sum_{g \neq g'} \mathcal{R}e(\vec{R}_{ji}^{g'} \cdot (\vec{\mu}_{ij}^g \wedge \vec{\mu}_{ji}^{g'})) \\ R_{ij}^{(2)} = \sum_{g \neq g'} \mathcal{I}m(\vec{\mu}_{ij}^g \cdot \vec{m}_{ji}^{g'}) \end{array} \right. \quad (12)$$

où  $\vec{R}_{ij}^g$  est la position moyenne de l'unité  $g$ , lors de la transition  $ij$ , à partir d'un point O quelconque .

La constante  $R_{ij}^{(0)}$  met en jeu le produit d'un *dipôle électrique avec un dipôle magnétique induits sur la même unité*. Si un groupe présente une asymétrie chirale, l'excitation de ses électrons peut développer ces deux moments simultanément. Ce processus correspond donc à l'image physique du modèle à un électron (modèle de couplage statique). La constante  $R_{ij}^{(1)}$  fait intervenir le couplage entre des *dipôles électriques induits sur deux unités différentes*. Ceci correspond bien au modèle à deux électrons oscillants (modèle de couplage dynamique, ou couplage  $\vec{\mu} - \vec{\mu}$ ). Finalement, un troisième terme,  $R_{ij}^{(2)}$ , découle de cette analyse. Il est appelé mécanisme  $\vec{\mu} - \vec{m}$  par Schellman [27] et n'est décrit par aucun des deux modèles classiques précédents.

À partir de ces formules, il est possible d'évaluer quel sera le mécanisme prépondérant à l'activité optique d'une molécule particulière. Si la transition principale est faible et essentiellement magnétique, on peut ignorer les termes de couplage  $\vec{\mu} - \vec{\mu}$ . Le mécanisme à un électron (couplage statique de Drüde et Condon) sera prépondérant. Au contraire, si la transition est forte, sans dipôle magnétique, le couplage  $\vec{\mu} - \vec{\mu}$  devient prépondérant. Dans ce cas, le mécanisme de Born et Kuhn caractérise bien la transition.

Cette situation est généralement obtenue quand la molécule ne présente pas de transitions dipolaires magnétiques dans le proche ultra-violet [27]. Malheureusement, pour la plupart des molécules d'intérêt expérimental, isoler les contributions des trois processus de l'activité optique reste très délicat [28, 22].

# Bibliographie

- [1] J.-B. BIOT. Voir en particulier la page 46 du mémoire [29]. 2
- [2] A. FRESNEL : «*Second mémoire sur la double réfraction*». Annales de chimie et de physique, **28**, 279 (1825). 3
- [3] L. PASTEUR. Voir en particulier les pages 327 et 328 de la référence [30]. 3
- [4] S. F. MASON : «*Molecular optical activity and the chiral discriminations*». Cambridge University press, Cambridge (U. K.) (1982). 4
- [5] P. DRÜDE : «*The theory of optics*». Dover, New York (U.S.A.) (1959). 4
- [6] P. DRÜDE : «*Précis d'optique*» pages 181–200. Gauthier-Villars, Paris (1912). Traduction française du *Lehrbuch der Optik*. 4
- [7] J. H. V. VLECK : «*The theory of electric and magnetic susceptibilities*» tome 1 pages 367–373. Oxford University press, (1932). 5
- [8] E. U. CONDON : «*Theories of optical rotatory power*». Reviews of modern physics, **9**, 432–457 (1937). 5
- [9] E. U. CONDON, W. ALTAR et H. EYRING : «*One electron rotatory power*». Journal of chemical physics, **5** (10), 753–775 (1937). 5
- [10] W. KAUZMANN : «*Quantum chemistry*». Academic Press, New York (U. S. A.) (1957). 6, 9, 10, 11
- [11] M. BORN : «*Über die natürliche optische aktivität von flüssigkeiten und gasen*». Physikalische zeitschrift, **16**, 251–258 (1915). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [31]. 6
- [12] C. W. OSEEN : «*Über die wechselwirkung zwischen zwei elektrischen dipolen und über die drehung der polarisationsebene in kristallen und*

- flüssigkeiten*». *Annalen der Physik*, **48** (4), 1–56 (1915). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [31]. 6
- [13] F. GRAY : «*The optical activity of liquids and gases*». *Physical review*, **7** (2), 472–488 (1916). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [31]. 6
- [14] R. DE MALLEMANN : «*La propagation de la lumière et la structure des molécules*». *Revue générale des sciences*, **38**, 453–479 (1927). 6
- [15] S. F. BOYS : «*Optical rotatory power. (I) A theoretical calculation for a molecule containing only isotropic refractive centres*». *Proceedings of the Royal Society of London*, **A144**, 655–675 (1934). 6
- [16] R. GANS : «*Zur Theorie der Rotationspolarisation*». *Annalen der Physik*, **79**, 547–549 (1926). 6
- [17] W. KUHN : «*The physical significance of optical rotatory power*». *Transactions of the Faraday Society*, **26**, 293–308 (1930). 6, 7
- [18] M. BORN : «*On the theory of optical activity*». *Proceedings of the Royal Society of London A*, **150**, 84–105 (1935). Se trouve aussi dans la somme éditée par Lakhtakia [31]. 6, 7
- [19] J. APPLEQUIST : «*On the polarisability theory of optical activity*». *Journal of chemical physics*, **58** (10), 4251–4259 (1973). 9
- [20] L. ROSENFELD : «*Quantenmechanische theorie der natürlichen optischen aktivität von flüssigkeiten und gasen*». *Zeitschrift Für Physik*, **52**, 161–174 (1928). 9
- [21] M. P. GROENEWEGE : «*A theory of magneto-optical rotation in diamagnetic molecules of low symmetry*». *Molecular physics*, **5**, 541–563 (1962). 9
- [22] L. D. BARRON : «*Molecular light scattering and optical activity. Second edition*». Cambridge University press, Cambridge (U. K.) (2004). 9, 12
- [23] J.-P. MATHIEU : «*Activité optique naturelle*». Dans S. FLÜGGE (rédacteur) : «*Handbuch der Physik*» tome 28 pages 333–432. Springer-Verlag, Berlin (1957). 9
- [24] J. G. KIRKWOOD : «*On the theory of optical rotatory power*». *Journal of chemical physics*, **5**, 479–491 (1937). 10

- 
- [25] W. J. KAUZMANN, J. E. WALTER et H. EYRING : «*Theories of optical rotatory power*». *Chemical reviews*, **26**, 339–407 (1940). 10, 11
- [26] R. W. WOODY : «*Theoretical approach to natural electronic optical activity*». Dans K. NAKANISHI, N. BEROVA et R. W. WOODY (rédacteurs) : «*Circular dichroism. Principles and applications*» pages 59–84. VCH publishers, Inc., (1994). 10
- [27] J. A. SCHELLMAN : «*Symmetry rules for optical activity*». *Accounts of chemical research*, **1**, 144–151 (1968). 11, 12
- [28] E. CHARNEY : «*The molecular basis of optical activity*». John Wiley & sons, New York (U. S. A.) (1979). 12
- [29] 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. 13
- [30] L. PASTEUR : «*Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques. Leçons professées à la société chimique de Paris le 20 janvier et le 3 février 1860*». Dans PASTEUR VALLERY-RADOT (rédacteur) : «*Œuvres de Pasteur*» tome 1 pages 314–344. Masson et C<sup>ie</sup>, Paris (1922). 13
- [31] A. LAKHTAKIA (rédacteur) : «*Selected papers on natural optical activity*». SPIE optical engineering press, Bellingham (Washington, U. S. A.) (1990). 13, 14

