Biréfringence et Activité optique

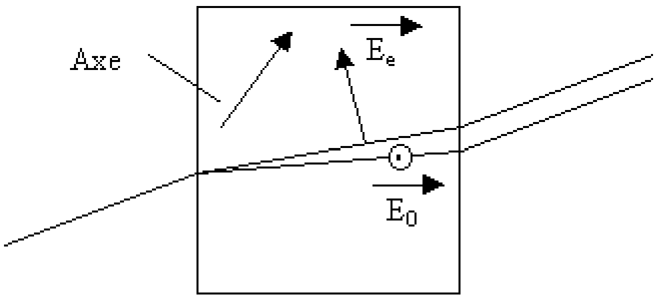
par Gilbert Gastebois

I Biréfringence

1. Définition de la biréfringence

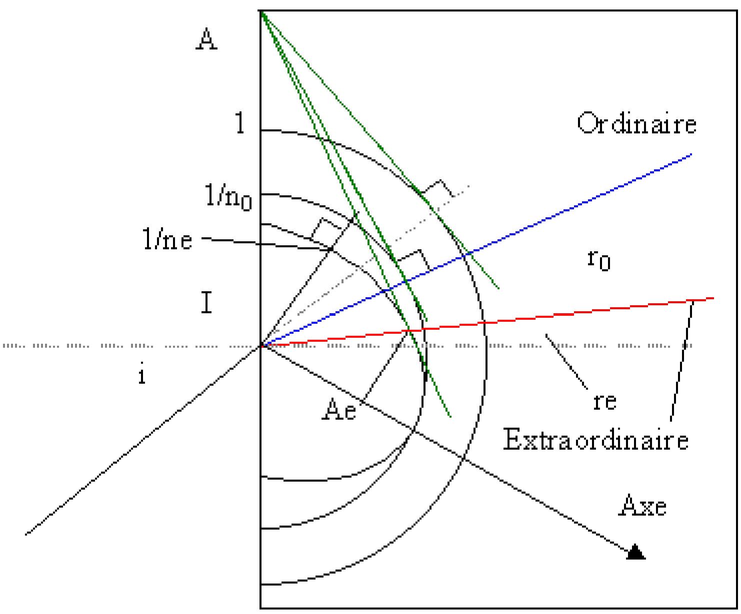
La biréfringence est une propriété de certains cristaux transparents anisotropes qui ont la propriété de décomposer la lumière en deux rayons de polarisation croisée. Cette double réfraction est due au fait qu'il existe dans le cristal une direction particulière (axe de biréfringence) où l'indice n_e dit indice extraordinaire est différent de l'indice dans les directions perpendiculaires n_o dit indice ordinaire. Le rayon extraordinaire est polarisé dans le plan contenant l'axe de biréfringence et le rayon ordinaire perpendiculairement à l'axe.

Remarque : n_e et n_o dépendent de la longueur d'onde λ de la lumière



2. Angles de réfraction

Pour tracer les rayons transmis, on peut utiliser la méthode de Huygens. L'indice ordinaire donne une sphère de rayon $1/n_o$ et l'indice extraordinaire donne un ellipsoïde de révolution dont l'axe vaut $1/n_o$ et la section $1/n_e$. On peut donc tracer ces figures et en déduire le chemin des rayons.



Selon les cristaux n_e peut être supérieur ou inférieur à n_o.

Dans le cas représenté ici, $n_e > n_o$. L'ellipsoïde est allongé et est donc contenu dans la sphère de rayon $1/n_o$.
Quand $n_e < n_o$ (cas du spath d'Islande), L'ellipsoïde est aplati et il contient alors la sphère de rayon $1/n_o$.

Pour le rayon ordinaire, on a IA = 1/sin i = 1/n_o sin r, donc sin i = n_o sin r, ce qui est la loi de Descartes de la réfraction d'où le nom de rayon ordinaire. Pour le rayon extraordinaire, c'est plus compliqué, il faut trouver les coordonnées x_e, y_e , z_e du point de contact du plan tangent venant de A avec l'ellipsoïde (point A_e) et en déduire l'angle r_e. C'est un calcul algébrique fastidieux, mais tout à fait soluble. r_e dépend de i, de n_o, de n_e et de l'angle que fait l'axe avec la face du cristal (Si l'axe n'est pas dans le plan de la figure, ce qui est tout à fait possible, c'est encore plus compliqué !)

Exemple N°1 : Cas particulier de l'axe dans le plan d'incidence Ixy et parallèle à la face d'entrée.

$z_e = 0$

L'équation de l'ellipse est alors $n_o{}^2y^2 + n_e{}^2x^2 = 1$

L'équation du segment A A_e est y = B - A x (B = AI = 1/sin i et A est le coeff directeur)

On remplace y dans l'équation de l'ellipse, on obtient :

$x^2(n_o{}^2A^2 + n_e{}^2) - 2ABn_o{}^2 x + (n_o{}^2B^2-1) = 0$ (Equation N°1)

On a la tangente si cette équation n'a qu'une solution donc si le discriminant réduit Δ' est nul ou $A^2B^2n_o{}^4 - (n_o{}^2A^2 + n_e{}^2)(n_o{}^2B^2-1) = 0$

On développe et on obtient $A^2 = (n_e{}^2n_o{}^2B^2 - n_e{}^2)/n_o{}^2$ et $A = n_e/n_o\,(n_o{}^2B^2 - 1)^{1/2}$ avec

$B = 1/\sin i = 1/(n_o \sin r_o)$

On obtient ainsi $A = n_e/n_o \cos r_o / \sin r_o$

On reporte cette valeur de A dans l'équation N°1 et on réduit, on obtient :

$x_e = \cos r_o/n_e$ et $y_e = A - Bx = \sin^2 r_o/\sin i = \sin r_o/n_o$

$\tan r_e = y_e/x_e = \sin r_o/(n_o \cos r_o/n_e) = n_e/n_o \tan r_o$

$$\mathbf{\tan r_e = n_e/n_o \tan r_o} \quad (\text{ avec } r_o \text{ donné par } \sin r_o = \sin i/n_o)$$

Exemple N°2 : L'axe fait un angle α avec la normale à la face d'entrée et l'angle i est nul.

$z_e = 0$

Dans ces conditions, l'équation de l'ellipse est :

$(n_o{}^2\sin^2\alpha + n_e{}^2\cos^2\alpha)\, y^2 + 2\,(n_e{}^2 - n_o{}^2) \sin\alpha \cos\alpha\; x\, y + (n_o{}^2\cos^2\alpha + n_e{}^2\sin^2\alpha)\, x^2 = 1$

Si i = 0, La tangente à l'ellipse est alors verticale et x = x_e . La solution correspond au discriminant réduit Δ' nul et ainsi on a

$y_e = (n_e{}^2 - n_o{}^2) \sin\alpha \cos\alpha\; x_e / (n_o{}^2\sin^2\alpha + n_e{}^2\cos^2\alpha)$

$\tan r_e = y_e/x_e = (n_e{}^2 - n_o{}^2) \sin\alpha \cos\alpha / (n_o{}^2\sin^2\alpha + n_e{}^2\cos^2\alpha)$

$$\mathbf{\tan r_e = (n_e{}^2 - n_o{}^2) \sin\alpha \cos\alpha / (n_o{}^2\sin^2\alpha + n_e{}^2\cos^2\alpha)}$$

3. Lames polarisantes

3.1 description

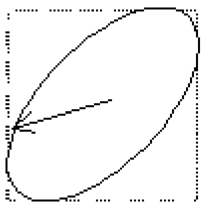
Ce sont des lames minces à faces parallèles taillées dans un cristal biréfringent de manière que l'axe de biréfringence soit parallèle aux faces. Ces lames sont utilisées en incidence normale, ainsi les deux rayons ordinaire et extraordinaire sont confondus (ils ne sont pas déviés). les deux rayons ne voient pas le même indice donc ils ne se déplacent pas à la même vitesse, l'un va à c/no, l'autre à c/n_e, ce qui fait qu'ils se retrouvent déphasés à la sortie.

Si l'épaisseur de la lame est L, le retard de l'un sur l'autre est $\Delta t = n_o L/c - n_e L/c$ et le déphasage est donc $\varphi = 2\ \pi\ \Delta t/T = 2\ \pi(n_o - n_e)\ L/cT = 2\ \pi(n_o - n_e)\ L/\lambda$ (λ dans le vide)

$$\boldsymbol{\varphi = 2\pi(n_o - n_e)\ L/\lambda}$$

3.2 Effet sur une lumière non polarisée

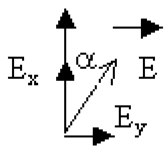
La lumière se sépare en deux ondes perpendiculaires entre elles de même amplitude E. A la sortie, on a E_0 (t) = E cos(ωt) le long de l'axe des x et E_e(t) = E cos (ωt - φ) le long de l'axe y. Elles s'ajoutent pour donner un champ E dont l'extrémité se déplace sur une ellipse (si φ différent de kπ) inclinée à 45 ° par rapport à la direction de l'axe de biréfringence du cristal. La courbe paramétrique x = A cos ωt et y = A cos (ωt - φ) est une ellipse inclinée à 45 °(si φ différent de kπ). On obtient donc en général une lumière polarisée elliptiquement à 45°



3.3 Effet sur une lumière polarisée

Dans le cristal, la lumière se sépare en deux ondes perpendiculaires entre elles d'amplitude Ex et Ey.

Ex = E cos α et Ey = E sin α α est l'angle entre la polarisation de la lumière et l'axe du cristal supposé sur x.



A la sortie, on a E_e (t) = Ex cos(ωt - φ) = E cos α cos(ωt - φ) le long de l'axe des x et E_0(t) = Ey cos (ωt) = E sin α cos(ωt - φ) le long de l'axe y. Elles s'ajoutent pour donner un champ E dont l'extrémité se déplace sur une ellipse (si φ différent de kπ) par rapport à la direction de l'axe de biréfringence du cristal. La courbe paramétrique x = A cos ωt et y = B cos (ωt - φ) est une ellipse inclinée d'un angle β par rapport à x tel que tan β = B/A . On obtient donc en général une lumière polarisée elliptiquement.

3.4 Lame demi-onde

Une lame demi-onde a une épaisseur telle que $\varphi = (2k+1)\pi$ ou $L = (2k+1)\lambda/ (2(n_o - n_e))$

On a alors x = A cos ωt et y = B cos (ωt - π) ou x = A cos ωt et y = - B cos (ωt). Cela donne y = - x : Le champ ne se déplace plus sur une ellipse, mais sur un segment de droite. La lumière est donc polarisée linéairement.

En lumière non polarisée, le plan de polarisation est incliné à 45° de l'axe du cristal En lumière polarisée, le plan de polarisation est symétrique du plan incident par rapport à l'axe du cristal, il fait toujours un angle α avec lui, mais de l'autre côté. Si l'angle α = 45 °, le plan de polarisation tourne de 90°

(Ces effets ne sont vrais que pour une seule longueur d'onde, car L dépend de λ)

3.5 Lame quart d'onde

Une lame quart d'onde a une épaisseur telle que $\varphi = (2k+1)\pi/2$ ou $L = (2k+1)\lambda/ (4(n_o - n_e))$

On a alors $x = A \cos \omega t$ et $y = B \cos (\omega t - \pi/2)$ ou $x = A \cos \omega t$ et $y = B \sin (\omega t)$. Le champ se déplace sur une ellipse parallèle à l'axe du cristal.

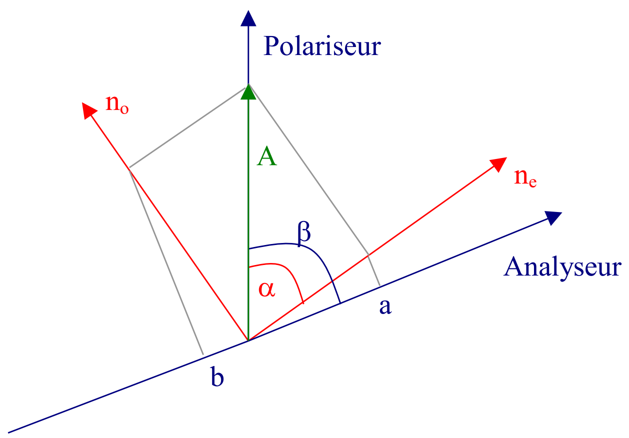
En lumière non polarisée : A = B donc le champ se déplace sur un cercle, on a donc une lumière polarisée circulairement

En lumière polarisée, on obtient une lumière polarisée circulairement, si l'angle de polarisation de la lumière fait 45° avec l'axe du cristal (On a alors A = B)

(Ces effets ne sont vrais que pour une seule longueur d'onde, car L dépend de λ)

4. Spectre cannelé

4.1 Schéma



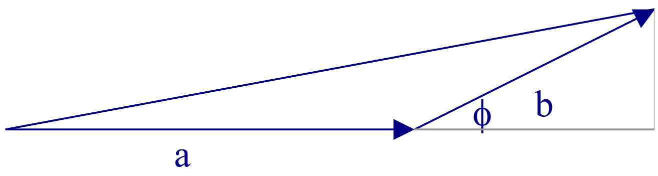
Une lumière polarisée d'amplitude A traverse une lame biréfringente de largeur L et d'axes n_e et n_o (n_e fait un angle α avec le polariseur) puis traverse un analyseur faisant un angle β avec le polariseur.

A la sortie, la composante a du rayon extraordinaire interfère avec la composante b du rayon ordinaire.

$a = A \cos \alpha \;\; \cos (\beta - \alpha)$
$b = - A \sin \alpha \;\; \sin (\beta - \alpha)$

4.2 Interférences à la sortie de l'analyseur

la composante extraordinaire est en retard de $\phi = 2 \pi (n_e - n_o) L/\lambda$ sur le rayon ordinaire.



L'intensité I est le carré de la somme vectorielle des deux amplitudes donc :

$I = (a + b \cos \phi)^2 + b^2 \sin^2 \phi$

$\mathbf{I = a^2 + b^2 + 2 \, ab \cos \phi}$

Les longueurs d'onde correspondant à I minimum sont affaiblies donc à la sortie de l'analyseur le spectre de la lumière est cannelé.

4.3 Longueur d'ondes des cannelures

Si on éclaire en lumière blanche, on aura une cannelure quand I passe par un minimum donc comme ab < 0, quand $\phi = 2k\pi = 2\pi \,|\, n_e - n_o \,|\, L/\lambda$ à condition que a et b soient non nuls.

$\boldsymbol{\lambda = |\, n_e - n_o \,| L/k}$ si α différent de 0 ou π et β différent de α ou $\pi/2 + \alpha$

Les cannelures seront les plus marquées si I passe par 0 donc si :

- $\beta = 0$ et $\alpha = \pi/4$ (polariseurs alignés)
- $\beta = \pi/2$ et $\alpha = \pi/4$ (polariseurs croisés)

4.4 Couleur de la lumière émergeante

Si $L \gg \lambda/|\, n_e - n_o \,|$ on aura beaucoup de cannelures fines dans le spectre et la lumière apparaitra essentiellement blanche, mais si L est voisin de $\lambda/|\, n_e - n_o \,|$ il n' y aura que quelques cannelures larges et la lumière émergeante sera vivement colorée.

II Activité optique

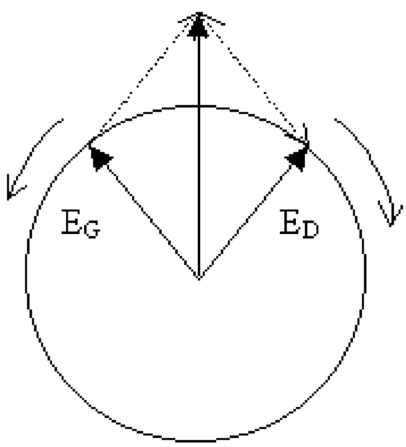
1. Définition

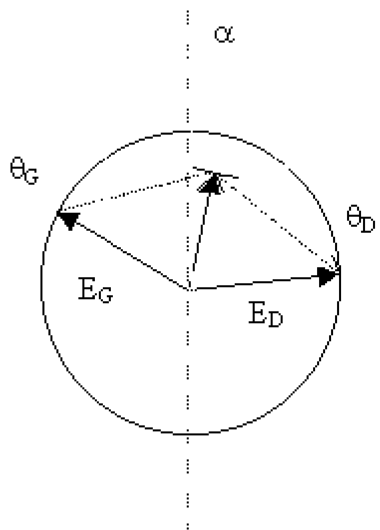
L'activité optique est la propriété que possède une structure chirale (ne possédant pas de centre de symétrie) d'interagir avec une lumière polarisée en faisant tourner le plan de polarisation.

2. Théorie de Fresnel du pouvoir rotatoire

Une lumière polarisée peut être considérée comme la somme de deux ondes polarisées circulairement à droite et à gauche de même amplitude.
Dans une substance ayant une activité optique, l'indice n_d pour la lumière droite est différent de l'indice n_g pour la lumière gauche. La conséquence est que la lumière droite ne passe pas le même temps dans la substance et donc à la sortie l'une a tourné plus que l'autre et leur somme donne un vecteur qui a tourné d'un angle α.

Remarque : n_d et n_g dépendent de la longueur d'onde λ de la lumière





Le vecteur E_D tourne vers la droite avec une période T et avance à la vitesse $v_d = c/n_d$, donc pour une distance x, il met un temps $t = x/v_d = n_d\, x/c$ et il tourne d'un angle
$\theta_d = 2\,\pi\, t/T = 2\,\pi\, n_d\, x/(cT) = 2\,\pi\, n_d\, x/\lambda$
Le vecteur E_G tourne vers la gauche avec la même période T et avance à la vitesse $v_g = c/n_g$, donc pour une distance x, il met un temps $t = x/v_g = n_g\, x/c$ et il tourne d'un angle
$\theta_d = -\,2\,\pi\, t/T = -\,2\,\pi\, n_g\, x/(cT) = -\,2\,\pi\, n_g\, x/\lambda$

A la sortie, E_D a tourné de $\theta_d = 2\,\pi\, n_d\, l/\lambda$ et E_G a tourné de $\theta_g = -\,2\,\pi\, n_g\, l/\lambda$ (l étant l'épaisseur de la substance)
Le vecteur somme $E = E_D + E_G$ a alors tourné d'un angle $\alpha = (\theta_d + \theta_g)/2 = \pi\,(n_d - n_g)\, l/\lambda$

$$\boldsymbol{\alpha = \pi\,(n_d - n_g)\, L/\lambda}$$

- α : pouvoir rotatoire ou angle de rotation du plan de polarisation.
- L : épaisseur de substance active traversée .
- λ : longueur d'onde de la lumière dans le vide.

3. Pouvoir rotatoire, loi de Biot

la différence $(n_d - n_g)$ dépend beaucoup de λ. On a proposé une expression du type

$\alpha = K\, L\, \lambda^2/(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2$ que l'on peut souvent approximer en $\alpha = K'\, L/\lambda^2$ (loi de Biot)

Exemple : Pour le quartz, on a $K' = 1{,}31.10^{-10}$ rd.m

Pour les substances actives dissoutes dans un solvant inactif comme l'eau , on a :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda,T}.L.C \qquad \text{(loi de Biot)}$$

- L : épaisseur de substance active traversée (m).
- C : concentration de la substance dissoute (mol/m^3).
- $[\alpha]_{\lambda,T}$: pouvoir rotatoire spécifique ($rd.m^2/mol$).

$[\alpha]_{\lambda,T}$ dépend de λ de la température T et du solvant

4. Spectre cannelé

On place une lame optiquement active entre un polariseur et un analyseur faisant un angle β. On éclaire avec une lumière blanche. Chaque longueur d'onde tourne d'un angle α différent.

Si une longueur d'onde se retrouve perpendiculaire à l'analyseur, elle est supprimée donc à la sortie de l'analyseur le spectre de la lumière est cannelé.

Les longueurs d'onde éteintes seront telles que $\alpha = K'\, L/\lambda^2 = \beta + \pi/2 + k\pi$

$$\boldsymbol{\lambda = (2K'\, L/(2\beta + (2k+1)\pi))^{1/2}}$$

Si $L \gg \lambda^2/K'$ on aura beaucoup de cannelures fines dans le spectre et la lumière apparaitra essentiellement blanche, mais si L est voisin de λ^2/K', il n' y aura que quelques cannelures larges et la lumière émergeante sera vivement colorée. La couleur dépendant de β.