

Spectroscopies chiroptiques

Quand la lumière explore l'asymétrie de la matière

Bernard Pons⁽¹⁾ (bernard.pons@u-bordeaux.fr) et **Laurent Nahon**⁽²⁾ (laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr)

(1) Centre d'études des lasers intenses et applications (UMR5107, Université de Bordeaux, CNRS et CEA), 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex

(2) Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Départementale 128, 91190 Saint Aubin

L'interaction de la lumière avec la matière fournit des informations sur sa chiralité quand la lumière est elle-même chirale, telle une onde polarisée circulairement droite ou gauche. C'est l'objet des spectroscopies chiroptiques, qui sont présentées ici et qui connaissent un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années.

Dans cet article, on s'intéresse tout particulièrement à l'asymétrie observée dans l'angle d'émission des électrons éjectés par une molécule chirale après ionisation par une onde polarisée circulairement, appelée dichroïsme circulaire de photoélectrons.

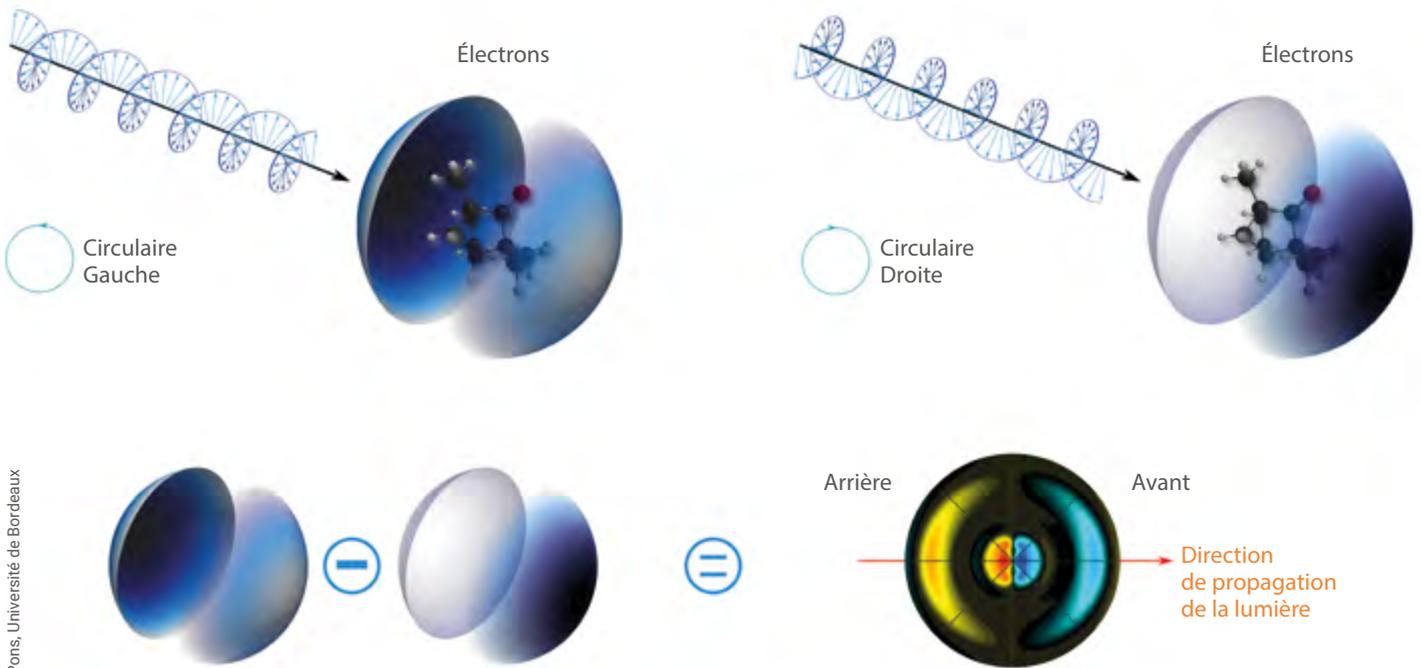
Anthologie des spectroscopies chiroptiques

Les méthodes de spectroscopie chiroptique sont multiples. La plus connue et la plus ancienne d'entre elles est certainement le dichroïsme circulaire en absorption (*Circular Dichroism* ou CD), caractéristique de l'énantiomère considéré, c'est-à-dire la configuration absolue, droite ou gauche, de l'échantillon chiral. Celui-ci absorbe de façon différenciée une onde polarisée circulairement droite ou gauche, et la grandeur mesurée en CD est la différence entre ces deux absorptions. De par son origine physique impliquant à la fois les moments de transition électrique et magnétique (voir encadré, p. 8), le CD donne lieu à des asymétries relatives extrêmement faibles (une différence d'absorption de 10^{-5} - 10^{-3} de l'absorption totale) et n'est donc pas l'observable idéale pour

caractériser des systèmes chiraux en phase gazeuse, où les signaux sont déjà intrinsèquement faibles. Il est en revanche bien adapté à la phase condensée, et son utilisation est largement répandue en chimie organique, biochimie structurale, ainsi que dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire.

Une avancée majeure voit le jour en 1976, lorsque Burke Ritchie modélise l'ionisation induite par une onde polarisée circulairement sur des molécules chirales en phase gazeuse orientées aléatoirement [1]. Il montre que la chiralité moléculaire joue sur la direction d'émission des électrons photoémis (photoélectrons) et induit une asymétrie avant/arrière dans leur distribution angulaire par rapport à la direction de propagation de la lumière (voir encadré, fig. E1). On parle alors de dichroïsme circulaire de photoélectrons (*PhotoElectron Circular*

Dichroism ou PECD). L'ionisation, c'est-à-dire la transition vers le continuum des états ionisés, est permise dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Grâce au mouvement impulsé par le champ électrique de l'onde polarisée circulairement, les photoélectrons « lisent » la chiralité intrinsèque du potentiel moléculaire dans lequel ils évoluent, comme un boulon « lit » la chiralité du pas de vis d'un écrou. Il en résulte une asymétrie de leur direction d'émission, qui est observée par une mesure résolue angulairement et atteint dans certains cas des valeurs considérables, de l'ordre de 35 % (voir encadré, fig. E1d). Ces fortes valeurs d'asymétrie résultent du fait que le PECD est un effet purement dipolaire électrique. Notons que la valeur du PECD dépend à la fois de l'état initial (orbitale de départ du photoélectron) et de l'état final (état du continuum atteint). Nous verrons



© B. Fabre et B. Pons, Université de Bordeaux

Interaction d'une onde électromagnétique polarisée avec une molécule cible chirale. Selon son état de polarisation – gauche ou droite –, une onde polarisée circulairement éjecte les électrons d'une molécule chirale aléatoirement orientée de façon différentielle. Il en résulte une asymétrie avant/arrière de la distribution de photoélectrons selon la direction de propagation de la lumière, caractéristique de la chiralité de la cible.

dans la section suivante que le PECD donne des images riches et variées de la chiralité, tant dans le domaine spatial pour les structures moléculaires que dans le domaine temporel pour l'évolution des états excités.

La découverte du PECD a initié ce qu'on peut considérer comme une révolution, la « **révolution dipolaire** », c'est-à-dire la recherche de nouvelles spectroscopies chiroptiques dont la description peut être faite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Alors que les méthodes de CD conventionnelles sont limitées à la phase condensée, l'intensité des signaux de PECD rend accessible des mesures dans des milieux peu denses tels que la phase gazeuse, où les molécules sont isolées. Les résultats sont ainsi confrontés plus directement aux modèles théoriques.

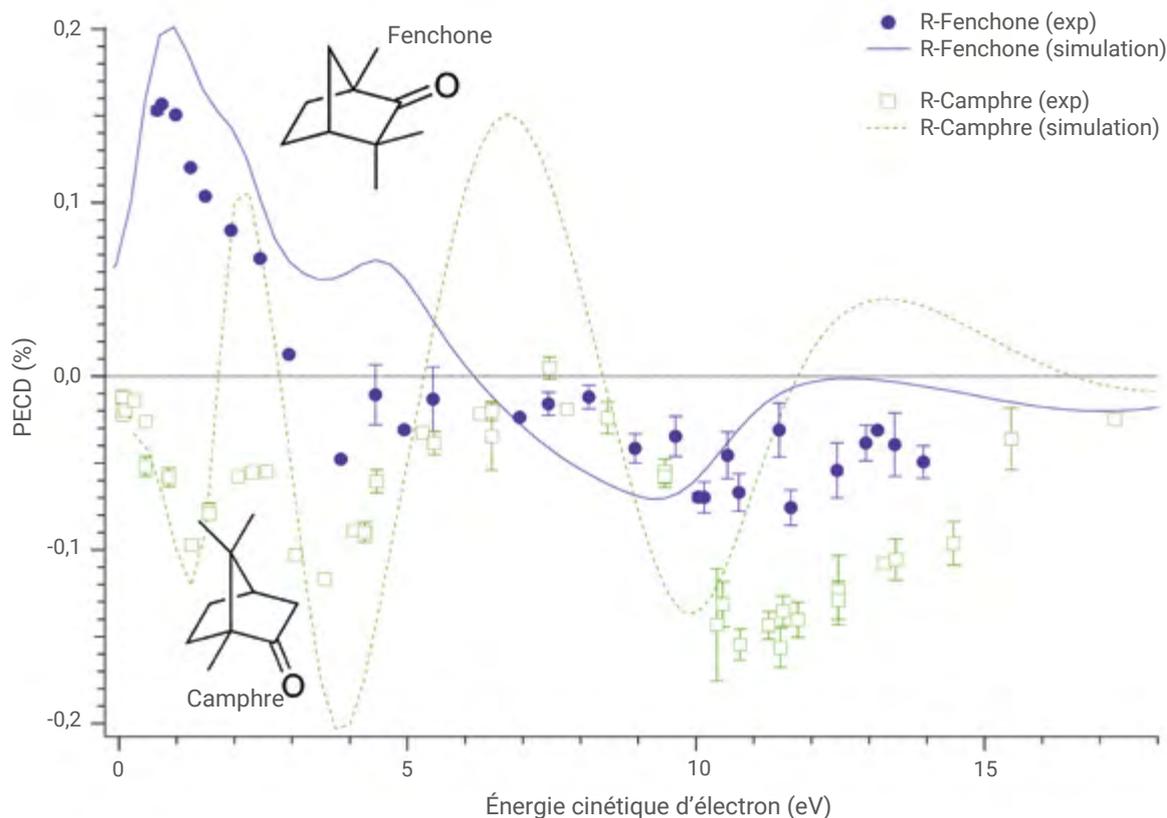
Il existe aussi un équivalent au PECD résultant de l'excitation d'un système

chiral par des impulsions brèves, cette fois en-dessous du seuil d'ionisation. L'absorption d'un ou plusieurs photons de polarisation circulaire crée un paquet d'onde qui résulte de l'excitation cohérente d'un ensemble de niveaux électroniques ou vibrationnels. Ceci provoque un courant chiral macroscopique aligné selon la direction de propagation de l'impulsion lumineuse qui vient sonder la chiralité du potentiel moléculaire. On parle alors de dichroïsme circulaire de photoexcitation (*PhotoExcitation Circular Dichroism* ou PXCD) [2]. Le PXCD pourrait avoir des implications importantes dans le domaine de la synthèse asymétrique, c'est-à-dire celle visant à produire majoritairement une des deux formes chirales.

Au-delà de l'exemple du PECD qui utilise des ondes polarisées circulairement, et donc un champ électrique dont la trajectoire est circulaire dans

le plan de polarisation, on peut utiliser la combinaison d'ondes de fréquences différentes avec des champs polarisés linéairement dans des directions orthogonales. Le champ résultant décrit alors une trajectoire complexe, par exemple en forme de 8, pour laquelle l'ellipticité et l'hélicité varient durant une période optique. On peut maîtriser ces dernières en faisant varier le délai temporel entre les deux ondes de polarisations croisées. De même que pour le PECD, l'ionisation induite s'accompagne d'une asymétrie dans la distribution angulaire de photoélectrons, appelée ESCARGOT^(a), qui dépend de la chiralité du système moléculaire étudié. Cette asymétrie est de plus contrôlée par le délai temporel entre les ondes. Ces expériences, réalisées avec des impulsions UV ultrabrèves, donnent ainsi accès au contrôle et à l'étude de ces phénomènes d'ionisation à l'échelle attoseconde [3].

>>>



1. Sensibilité à l'isomérisation. Les PECD expérimentaux et théoriques du R-camphre (en vert) et de la R-fenchone (en bleu) diffèrent complètement, notamment pour les électrons lents, les plus sensibles au potentiel moléculaire (adapté de [11]). Dans les schémas des molécules de camphre (en bas) et de fenchone (en haut), les intersections entre les lignes représentent les atomes de carbone ; les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

>>>

Lorsque l'ionisation est provoquée par des impulsions laser ultrabrèves et intenses, les effets de champ fort inhérents à ce domaine se révèlent aussi sensibles à la chiralité. C'est le cas de la génération d'harmoniques d'ordre élevé au sein d'un gaz, qui résulte de la recombinaison de l'électron émis sur le cœur ionique [4]. Quand le gaz est composé de molécules chirales, le spectre des harmoniques d'ordre élevé généré dépend de l'énantiomère considéré dès lors que l'impulsion laser incidente à partir de laquelle les harmoniques sont générées est polarisée elliptiquement. Cette discrimination chirale peut être exacerbée en utilisant une superposition d'impulsions ionisantes non colinéaires conduisant, dans l'approximation dipolaire électrique, à un champ électrique dont la chiralité varie localement [5].

Enfin, notons que la spectroscopie chiroptique a aussi des applications dans le domaine micro-onde, où l'excitation cohérente d'un ensemble de niveaux rotationnels par une combinaison de deux ondes polarisées linéairement perpendiculairement peut induire la formation d'un paquet d'onde rotationnel chiral. La chiralité se manifeste dans la radiation émise lors de la désexcitation de ce paquet d'onde, selon la troisième direction de polarisation linéaire. Dans ce cas, le processus global d'excitation/désexcitation implique trois dipôles électriques, définissant un trièdre dipolaire chiral. Il se décrit dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, donnant encore lieu à un signal chiroptique significatif [6].

Aspects statiques et dynamiques révélés par le PECD

Résultant de la diffusion multicentrique de l'électron par le potentiel moléculaire, le PECD est, par nature, très sensible à la structure moléculaire. Il permet notamment de différencier des isomères, qui sont de même composition chimique, ou encore des conformères, qui ne diffèrent que par la rotation d'un groupe chimique. Le PECD est aussi sensible aux substitutions chimiques au sein d'une molécule donnée, ainsi qu'aux phénomènes d'agrégation et de complexation [7]. La figure 1 illustre cette sensibilité du PECD à la structure moléculaire, avec l'exemple de deux isomères : le camphre et la fenchone.

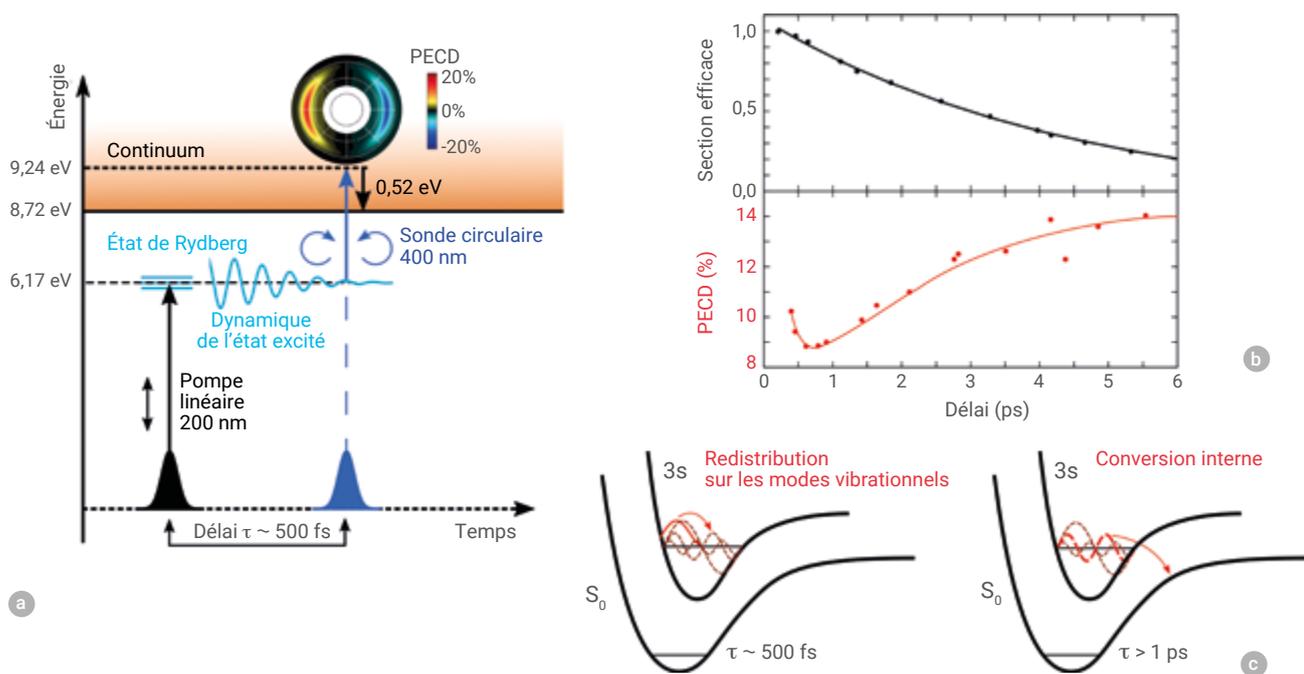
Le PECD dépend de l'état initial de la molécule, mais aussi de son état final, après ionisation. Pour une longueur d'onde d'excitation fixée, il dépend donc des états électroniques et vibrationnels de l'ion qui sont associés aux énergies de photoélectrons apparaissant dans leur spectre. Ces spectres de photoélectrons sont couramment interprétés en utilisant l'approximation de Franck-Condon, c'est-à-dire en émettant l'hypothèse que la photo-ionisation a lieu sans modification de la géométrie de la molécule. Mais, du fait de sa sensibilité aux structures moléculaires, cette approximation n'est pas toujours valide pour décrire le PECD. Le PECD est ainsi un outil pour sonder la dynamique nucléaire lors de la diffusion du photoélectron.

En plus d'un effet d'asymétrie spatiale, le PECD présente un effet d'asymétrie temporelle. Dans le cas prototypique du camphre, des expériences d'interférométrie électronique ont observé des délais à l'échelle de l'attoseconde (as), jusqu'à ~ 25 as, entre les temps d'ionisation associés aux électrons émis vers l'avant et vers l'arrière [8].

Le PECD est un effet intrinsèque à la photo-ionisation, observé aussi bien dans les processus d'ionisation à un photon que dans les processus d'ionisation multiphotonique ou d'ionisation par effet tunnel. Il est donc bien adapté au suivi d'une dynamique moléculaire, telle qu'elle est imagée par des montages de type pompe-sonde, en champ faible ou fort. Une première expérience de femtochimie chirale a ainsi permis d'observer la dynamique

temporelle de relaxation d'un état excité sondé par PECD [9] : un premier photon (pompe) promeut la molécule chirale dans un état excité, dont la dynamique est sondée par le PECD induit par l'absorption d'un second photon (sonde) polarisé circulairement (fig. 2a). Alors que la mesure de la section efficace totale d'ionisation n'illustre que la durée de vie de l'état excité, la variation du PECD en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde révèle une dynamique vibrationnelle et électronique subtile (fig. 2b), interprétée en termes de redistribution vibrationnelle subpicoseconde au sein de l'état intermédiaire, suivie d'un processus appelé conversion interne au cours duquel l'état excité décroît vers des états électroniques d'énergie inférieure (fig. 2c).

>>>



2. Expérience de femtochimie chirale.

(a) Principe de l'expérience. Une première impulsion laser, dite impulsion pompe, induit une transition électronique de l'état fondamental S_0 vers un état excité (par exemple un état $3s$ de Rydberg) par absorption d'un photon polarisé linéairement. Il s'ensuit une dynamique de relaxation sondée au temps (délai) τ par une seconde impulsion, dite impulsion sonde, ionisant la molécule excitée par absorption d'un photon. L'impulsion sonde est polarisée circulairement, et la mesure du PECD est réalisée par alternance de mesures utilisant des polarisations gauche et droite. L'image brute de la différence de distribution angulaire des photoélectrons entre les deux polarisations est donnée en haut de la figure, où les parties rouges correspondent à un excès d'électrons et les bleues à un déficit.

(b) Section efficace totale et PECD mesurés dans le cas de la R-fenchone, en fonction du délai τ . La section efficace totale décroît exponentiellement, signant le transfert de population de l'état excité vers des états électroniques de plus basse énergie ne pouvant être ionisés par absorption d'un photon sonde ; l'ajustement de la décroissance observée expérimentalement à une forme exponentielle donne la durée de vie de l'état excité. La variation du PECD avec τ est plus complexe : pour $\tau < 1$ ps, on observe une décroissance de l'asymétrie, attribuée à une redistribution vibrationnelle des modes initialement peuplés lors de l'excitation soudaine vers l'ensemble des modes moléculaires (c gauche) ; dans ce cas précis, ces modes présentent des PECD de signe opposé, si bien que leur superposition conduit à une diminution du PECD global (courbe rouge de la figure b). Pour $\tau > 1$ ps, le PECD augmente alors que la section totale décroît uniformément (b) ; on sait que le mécanisme de conversion interne, correspondant aux transitions de l'état excité vers des états d'énergie inférieure, est vibrationnellement sélectif (c droite). Seul un nombre limité de modes demeurent (transitoirement) peuplés, dont les PECD s'additionnent dans ce cas de façon constructive.

>>>

Applications et implications du PECD

En plus des propriétés fondamentales précédemment exposées, le PECD est, de par son intensité, un outil analytique avec un fort potentiel applicatif, voire industriel. Par exemple, la détermination d'excès énantiomériques dans un composé chiral est cruciale en pharmacologie, où il arrive qu'un seul des deux énantiomères d'une même molécule chirale soit actif (l'autre énantiomère pouvant avoir un fort effet indésirable). Le PECD donne en effet une mesure directe et précise de l'excès énantiomérique en phase gazeuse et *in situ*, contrairement aux

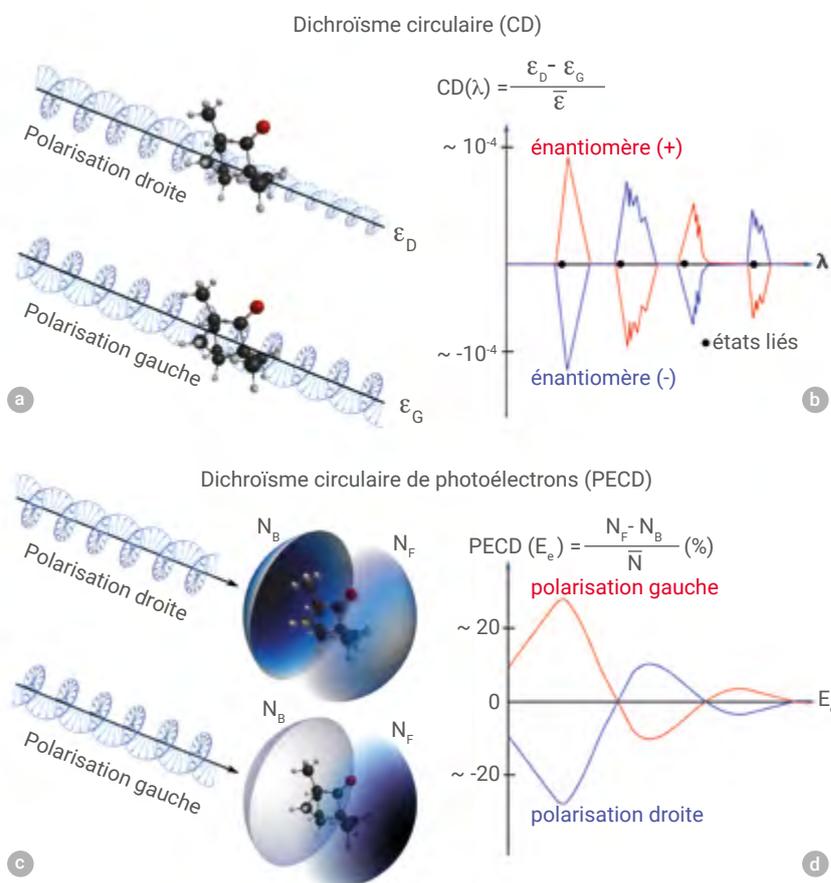
méthodes chromatographiques et ce, même dans le cas d'un mélange de plusieurs molécules chirales. Celles-ci sont séparables, soit par des mesures en coïncidences électron-ion qui distinguent les espèces du mélange *via* leur masse, soit par l'utilisation de polarisations elliptiques [10].

L'homochiralité de la vie, notamment le fait que les acides aminés du vivant sont tous de la même configuration absolue (gauche), reste depuis Pasteur un sujet central, sans doute lié à l'origine de la vie elle-même. Dans le cadre d'une origine extraterrestre de ces briques élémentaires du vivant, un scénario possible implique l'ionisation

par une onde polarisée, comme il en existe naturellement dans l'espace interstellaire. L'effet de recul de l'ion du fait d'un PECD non nul conduit à la séparation de deux nuages d'ions enrichis respectivement de l'un et l'autre des deux énantiomères (de 4 % dans le cas de l'alanine et de 12 % dans le cas de la proline). L'un de ces nuages aurait alors été capturé par une pluie de comètes ou de météorites, déposant sur la Terre primitive un matériau organique présentant un excès énantiomérique (fig. 3), qui, par amplification *via* des processus autocatalytiques, pourrait avoir conduit à l'homochiralité [11].

➔ DICHRÖISME CIRCULAIRE EN ABSORPTION (CD) ET DICHRÖISME CIRCULAIRE DE PHOTOÉLECTRONS (PECD)

Le CD est basé sur le produit scalaire de deux moments dipolaires (électrique μ et magnétique m) associés à une détection intégrée sur toutes les directions de l'espace, alors que le PECD est basé sur le seul terme μ , mais dont l'observation requiert une détection différentielle dans une direction donnée (k) de l'espace. Les deux interactions mettent en jeu à chaque fois deux vecteurs (μ et m pour le CD, μ et k pour le PECD).



E1. (a) Le CD consiste à mesurer les absorbances ϵ_D et ϵ_G d'un échantillon chiral énantiopur soumis à des ondes incidentes polarisées circulairement droite et gauche, respectivement, pour diverses longueurs d'onde λ dans l'ultraviolet.

(b) Le CD est la différence normalisée des absorbances en fonction de λ : $CD = f(\lambda)$; les différents pics correspondent aux différents états excités.

(c) Une façon de quantifier le PECD consiste à intégrer les flux d'électrons N_F et N_B émis par l'échantillon dans les hémisphères avant et arrière par rapport à la direction de propagation de l'onde incidente ionisante polarisée circulairement.

(d) Ce PECD (intégré par hémisphère) est alors la différence normalisée de N_F et N_B en fonction de l'énergie cinétique de l'électron E_e pour λ donnée : $PECD = f(E_e, \lambda)$. Les différents pics correspondent aux différentes énergies d'ionisation.

Par symétrie, changer l'hélicité de l'onde incidente est équivalent à changer d'énantiomère à polarisation fixée.

