



Physique-chimie 1

2021

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

4 heures

Calculatrice autorisée

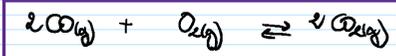
MP

La ruée vers l'or

I Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

I.A - Influences de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du monoxyde de carbone

Q 1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.



Q 2. Calculer la valeur de la constante thermodynamique $K^\circ(T)$ de cet équilibre chimique dans le cas particulier où $T = 298 K$.

Données thermodynamiques à 298 K

| | O ₂ (g) | CO(g) | CO ₂ (g) |
|---|--------------------|--------|---------------------|
| Enthalpie standard de formation Δ _f H° (kJ·mol ⁻¹) | | -110,6 | -393,5 |
| Entropie molaire standard S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) | 204,8 | 197,6 | 213,7 |

$$K^\circ \stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

car il s'agit d'un corps simple dans son état standard de référence

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(CO_2) - 2\Delta_f H^\circ(CO) - \Delta_f H^\circ(O_2) \quad [*]$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(CO_2) - 2S^\circ(CO) - S^\circ(O_2)$$

Avec $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
et $T = 298 \text{ K}$

l'application numérique donne

$$K^\circ = 1,6 \cdot 10^{30}$$

Q 3. L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dioxygène par le paramètre σ , égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note α .

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre α_e à la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$ à la température T , à la pression totale P du mélange gazeux, à la pression standard P° et à la proportion initiale de dioxygène σ .

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{O_2}^{\text{ini}}}{n_{CO}^{\text{ini}}} \quad \text{et} \quad \alpha_e \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{CO}^{\text{ini}} - n_{CO}^{\text{fin}}}{n_{CO}^{\text{ini}}}$$

$$\sigma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{O_2}^{\text{ini}}}{n_{CO}^{\text{ini}}} \quad \text{et} \quad \alpha_e \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n_{CO}^{\text{ini}} - n_{CO}^{\text{fin}}}{n_{CO}^{\text{ini}}}$$

Dessiner le tableau d'avancement de la réaction:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

| | n_{CO} | n_{O_2} | n_{CO_2} | n_{N_2} |
|----|---|--|------------------------|---|
| ET | n | σn | ϕ | $(1+\sigma)n$ |
| EF | $n(1-\alpha)$ $= n - \alpha n$ $= (1-\alpha)n$ $= n - 2\xi$ donc $\xi = \frac{\alpha n}{2}$ | $\sigma n - \xi$ $= \sigma n - \frac{\alpha n}{2}$ $= \left(\sigma - \frac{\alpha}{2}\right)n$ | 2ξ $= \alpha n$ | $n\left(\sigma + 1 - \frac{\alpha}{2}\right)$ |

NB: A l'état gazeux, il faut penser à rajouter la colonne associée à la quantité totale de molécules de gaz.

A l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre: $Q_{eq} = K^\circ$

$$\text{soit } K^\circ = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 P_{O_2}} \bigg|_q = \frac{\left(\frac{P_{CO_2}}{P}\right)^2}{\left(\frac{P_{CO}}{P}\right)^2 \left(\frac{P_{O_2}}{P}\right)} = \frac{P^\circ}{P} \times \frac{\alpha^2 n_{CO_2}}{n_{CO}^2 n_{O_2}} \bigg|_q$$

$$\text{soit } K^\circ = \left(\frac{P^\circ}{P}\right) \times \frac{n_{CO_2}^2}{n_{CO}^2 n_{O_2}} \bigg|_q$$

$P_{O_2} = \alpha_{O_2} P$
(fraction molaire)

$$K^\circ = \frac{P^\circ}{P} \times \frac{(\sigma + 1 - \frac{\alpha}{2}) \alpha^2}{(\sigma - \frac{\alpha}{2}) (1 - \alpha)^2}$$

Q 4. Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

• de Q_2 , l'équation [*] donne $\Delta_r H^\circ < 0$

donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0 \rightarrow K^\circ$ est une fonction décroissante de T .

• de Q_3 , $Q = \frac{P^\circ}{P} \times \frac{(\sigma + 1 - \frac{\alpha}{2}) \alpha^2}{(\sigma - \frac{\alpha}{2}) (1 - \alpha)^2}$
 $\rightarrow Q$ est une fonction décroissante de P .

Etude de l'influence de P :

- Partons d'un équilibre initial $\rightarrow Q_{eq} = K^0$
- Augmentons P, alors Q diminue
- Ainsi $Q < K^0$ et l'équilibre se déplace dans le sens direct.

L'oxydation de $CO(g)$ est donc favorisée par une augmentation de pression.

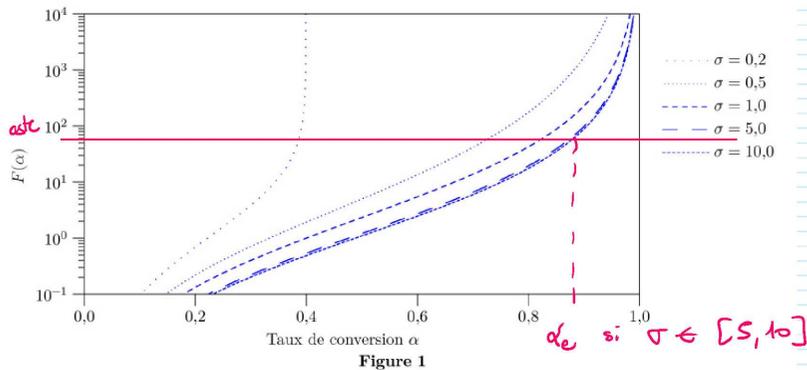
Influence de T :

- Partons d'un équilibre initial
- Augmentons T $\rightarrow K^0$ diminue
- donc $K^0 < Q$ et l'équilibre se déplace dans le sens indirect.

L'oxydation de $CO(g)$ est donc favorisée à basse température

En revanche, travailler à basse température n'est pas de nature à favoriser la cinétique de la réaction
 \rightarrow Recours à des catalyseurs.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction $F : \alpha \mapsto \frac{\alpha^2(1+\sigma-\alpha/2)}{(1-\alpha)^2(\sigma-\alpha/2)}$ en fonction de α pour différentes valeurs de σ , dans une échelle semilogarithmique.



Q 5. Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène σ pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

D'après Q3, $K^0(T) = \frac{P}{P^0} F_0(\alpha_c)$
 paramètre de F

Favoriser l'oxydation de CO revient à rendre α_c maximal
 Pour T et P fixé, on a

$$F_{(r)}(\alpha_c) = \frac{P^0}{P} K^0 = \text{cte}$$

$$F_{(r)}(\alpha_c) = \frac{P^0}{P} K^0 = \text{cte}$$

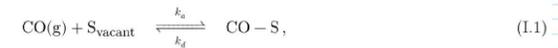
Une valeur arbitraire de cette constante a été tracée sur la figure 1. On voit que pour maximiser α_c si σ est maximal parmi les valeurs proposées. Par ailleurs, l'augmentation de σ de 5 à 10 ne change pas sensiblement l' valeur de $F(\alpha)$

\Rightarrow On peut prendre $\sigma = 5$ pour éviter une surconsommation inutile de dioxygène.

I.B - Modèle de Langmuir de l'adsorption

I.B.1) Modèle cinétique

L'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur une surface est modélisée par le processus



On suppose que la vitesse de la réaction d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en monoxyde de carbone, notée p, et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. De même, on suppose que la vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

Q 6. Établir l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $\frac{d\theta}{dt}$, en fonction de k_a , k_d , θ et p.

Les lois de vitesse établies par l'exercé donnent :

$$v_{ads} = k_a \cdot p \cdot (1-\theta) \quad \leftarrow \text{taux de sites vacants.}$$

$$v_{des} = k_d \cdot \theta$$

\leftarrow taux de sites occupés

De plus :

$$\frac{d\theta}{dt} = v_{des} - v_{ads} = -k_a p (1-\theta) + k_d \theta$$

Q 7. Exprimer θ , lorsque l'équilibre est établi, en fonction du rapport $K = k_a/k_d$ des constantes de vitesse et de la pression p. L'expression obtenue a été établie pour la première fois par Irving Langmuir, physicien et chimiste américain, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1932 pour ses travaux en physico-chimie des surfaces.

A l'équilibre, $\frac{d\theta}{dt} \Big|_{eq} = 0$ soit $k_a p (1-\theta_{eq}) - k_d \theta_{eq} = 0$

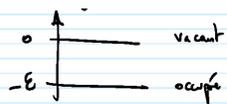
$$K p (1-\theta_{eq}) - \theta_{eq} = 0$$

$$\theta_{eq} = \frac{K p}{1 + K p}$$

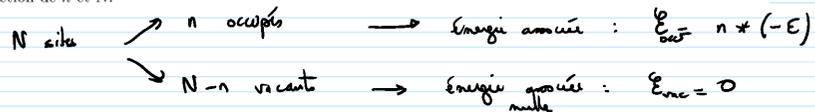
NB $\theta_{eq} \rightarrow 1$ si $K \rightarrow \infty$
 $\theta_{eq} \rightarrow 0$ si $K \rightarrow 0$
 CONGRUENT. ($k_a \rightarrow 0$)

I.B.2) Modèle statistique





Q 8. Donner l'expression de l'énergie $E(n)$ associée à une configuration microscopique où n sites, parmi les N , sont occupés. On note g_n le nombre de réalisations de cette configuration microscopique. Exprimer g_n en fonction de n et N .



Ainsi $E(n) = E_{occ} + E_{vac} = -nE$

Le nombre de combinaisons de n sites parmi N est

$g_n = \binom{N}{n}$

NB ces g_n états du système entier possèdent la même énergie $E(n)$; ils sont donc dégénérés.

On définit la fonction de partition Z comme étant la quantité:

$Z = \sum_{n=0}^N g_n \exp(-\beta E(n))$

prenez en compte de la dégénérescence dans la fonction de partition (1,2)

Q 9. Donner l'expression de la probabilité $P(n)$ que le système soit dans une configuration où n sites sont occupés, en faisant intervenir Z , g_n et le facteur de Boltzmann.

$P(n) = g_n \times$ probabilité d'avoir un état avec n sites occupés

nombre d'états avec n sites occupés

Soit: $P(n) = g_n \times \frac{1}{Z} \exp(-\beta E(n))$

Q 10. On note $\langle n \rangle$ le nombre moyen de sites occupés à l'équilibre thermodynamique. Montrer qu'on peut le calculer ainsi: $\langle n \rangle = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

Par la définition de l'espérance,

$\langle n \rangle = \sum_n n \times P(n) = \sum_{n=0}^N n \frac{g_n \exp(-\beta nE)}{Z}$

de plus $\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{n=0}^N g_n \exp(-\beta nE) \right)$

$= \sum_{n=0}^N \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (g_n \exp(-\beta nE))$

$= \sum_{n=0}^N \frac{g_n}{Z} nE \exp(-\beta nE) = \varepsilon \times \langle n \rangle$

$= \sum_{n=0}^N \frac{g_n}{Z} nE \exp(-\beta nE) = \varepsilon \times \langle n \rangle$

d'où $\langle n \rangle = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

Q 11. Établir l'expression du taux d'occupation θ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression p du monoxyde de carbone sachant qu'une étude plus approfondie permet d'établir que le facteur $\exp(\beta \varepsilon)$ est proportionnel à la pression p . Par comparaison avec le résultat établi à la question 7, proposer une expression du coefficient de proportionnalité.

Le taux d'occupation θ à l'équilibre est ici défini par

$\theta = \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{NE} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^N g_n \exp(\beta nE) \right)$

$= \frac{1}{NE} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \exp(\beta nE) \right)$

$= \frac{1}{NE} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_{n=0}^N \binom{N}{n} \exp(\beta \varepsilon)^n \times 1^{N-n} \right)$

d'où $\theta = \frac{1}{NE} \times N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + \exp(\beta \varepsilon))$

$\theta = \frac{\exp(\beta \varepsilon)}{1 + \exp(\beta \varepsilon)} = \frac{k_p}{1 + k_p}$

$\exp(\beta \varepsilon) = k_p$ d'après l'énoncé

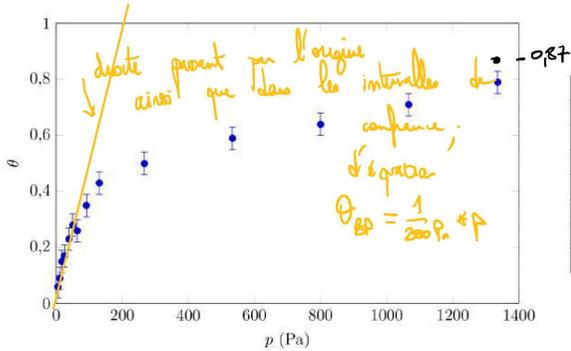
par identification à Q7

$k = K$

$(1 + \exp(\beta \varepsilon))^N$
d'après la formule

I.B.3) Confrontation de mesures expérimentales au modèle de Langmuir

La figure 2 représente des mesures d'adsorption du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or : le taux d'occupation θ est représenté en fonction de la pression p en monoxyde de carbone à température ambiante fixée. On cherche à modéliser ces données par le modèle de Langmuir qui fournit l'expression de θ en fonction de p obtenue aux questions 7 et 11.



| p (Pa) | θ | p (Pa) | θ |
|--------|----------|--------|----------|
| 5,6 | 0,06 | 91,7 | 0,35 |
| 11,1 | 0,09 | 130,5 | 0,43 |
| 16,7 | 0,15 | 266,6 | 0,50 |
| 25,0 | 0,17 | 533,3 | 0,59 |
| 38,9 | 0,23 | 799,9 | 0,64 |
| 50,0 | 0,28 | 1066,6 | 0,71 |
| 63,9 | 0,26 | 1336,0 | 0,79 |

Figure 2 Taux d'occupation θ de la surface du catalyseur (nanoparticule d'or) en fonction de la pression p en monoxyde de carbone, à température ambiante²

Q 12. On choisit de modéliser les données expérimentales données dans la figure 2 à l'aide du modèle de Langmuir. Estimer une valeur approchée du rapport K des constantes de vitesse compatible avec les mesures dans la limite des faibles pressions. Expliquer de façon argumentée (en s'appuyant par exemple sur une représentation graphique) si cette valeur permet d'accorder le modèle de Langmuir avec les mesures réalisées aux plus hautes pressions.

Modèle à faible pression $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$

Limite basse pression : $\theta_{exp} \sim Kp$

En cherchant la droite passant par l'origine et passant par les bornes d'incertitude, on trouve

$\theta_{exp} = \frac{1}{200} p$ soit $K = 5,0 \cdot 10^{-3} Pa^{-1}$

Handwritten note: "type en énergie? on ne sait pas à priori"

Cette valeur de K permet-elle un modèle cohérent pour les plus hautes pressions?

ou pour $p = 1336 Pa$, le modèle $\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$ donne

$\theta = \frac{1336 * 5 \cdot 10^{-3}}{1 + 1336 * 5 \cdot 10^{-3}} = 0,87$... en dehors de l'intervalle d'incertitude visible sur le graphique.

(Et même si cet intervalle correspond à l'incertitude - type, il semble que ce point modèle à $\theta=0,87$ soit à plus de 2 écart-type du centre de l'intervalle de mesure).

que ce point modèle à $\theta=0,87$ soit à plus de 2 écart-type du centre de l'intervalle de mesure).

→ validité du modèle remise en cause aux plus hautes pressions.

II Imagerie des nanoparticules d'or

II.A - Équation de la diffusion thermique en géométrie sphérique

Q 13. Montrer, à l'aide d'un argument simple, que la température T en un point du milieu ne dépend spatialement que de r , distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.



le système étudié étant invariant par rotation d'angle θ ou ϕ , on peut en déduire que $T(\theta, t) = T(r, \phi, t) = T(r, t)$

Q 14. Effectuer un bilan énergétique entre t et $t + dt$ pour un système bien choisi et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $T(r, t)$ dans le milieu :

$C_p \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\kappa}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)(r, t)$ (II.1)



système Σ : volume de gel compris entre la sphère de rayon r et $r+dr$

• appliquons le 1^{er} principe sur Σ entre t et $t+dt$.

soit δU l'énergie interne de Σ $d(\delta U) = \delta Q_2 + \delta W$

Handwritten note: "traversez isolé"

soit $d(\delta U) = \delta Q_2(r) - \delta Q_2(r+dr)$

$C_p \delta C dT = [\phi(r) - \phi(r+dr)] dt = -\frac{\partial \phi}{\partial r} dr dt$

avec le flux thermique $\phi(r) = \int_{\text{sphère de rayon } r} \vec{j} \cdot \vec{S} S$ où $\vec{j} = -\lambda \text{grad}(T) = -\frac{\partial T}{\partial r} \vec{e}_r$

Handwritten notes: "loi de Fourier", "S S e_r"

soit $\phi = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} 4\pi r^2$

d'où $C_p \delta C dT = \lambda \frac{\partial}{\partial r} \left(4\pi r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) dr dt$

Handwritten note: $T(r+dr) - T(r) = \frac{\partial T}{\partial r} dr$

d'où $C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$

⊗ Ici $\lambda = K$ la conductivité thermique du gel.

Cette équation se met sous la forme (le calcul n'est pas demandé) :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r, t) = \frac{\kappa}{r} \frac{\partial^2(rT)}{\partial r^2}(r, t).$$

II.B - Température dans le milieu en régime stationnaire

On se place en régime stationnaire, c'est-à-dire que les températures de la sphère et du milieu ne dépendent pas du temps.

Q 15. Établir l'expression de la température $T(r)$ dans le milieu en fonction de a , r , T_0 et T_s .

Régime stationnaire : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ d'où $\frac{\partial^2(rT)}{\partial r^2} = 0$

soit : $\frac{\partial}{\partial r}(rT) = C_1 \in \mathbb{R}$

et $rT = C_1 r + C_2$

soit $T(r) = C_1 + \frac{C_2}{r}$

de plus : $T(r=a) = T_s$
 et, a priori, $T(r \rightarrow +\infty) = T_0$

soit $\begin{cases} C_1 = T_0 \\ T_0 + \frac{C_2}{a} = T_s \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} C_1 = T_0 \\ C_2 = a(T_s - T_0) \end{cases}$

et donc $T(r) = T_0 + \frac{a}{r} (T_s - T_0)$

Q 16. En déduire l'expression de la puissance fournie par la nanosphère au milieu extérieur, $P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}}$, en fonction de a , κ et $\delta T_s = T_s - T_0$ sous la forme :

$$P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}} = 4\pi a \kappa \delta T_s.$$

$P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}} = \iint_{\text{sphère}} \vec{j} \cdot \vec{S} = \iint_{r=a} -\kappa \frac{dT}{dr} \delta S$

$= \iint_{r=a} \left(\frac{\kappa a}{r^2} (T_s - T_0) \right) \delta S = \iint_{r=a} \frac{\kappa}{a} (T_s - T_0) \delta S$

$P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}} = \frac{\kappa}{a} (T_s - T_0) * 4\pi a^2 = 4\pi a \kappa \delta T_s$

II.C - Température de surface de la nanosphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{\text{abs}}(t) = P_0(1 + \cos(\Omega t)),$$

où P_0 est une constante positive. On admet que l'expression de $P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}}$ établie à la question 16 est valable même en régime variable.

Q 17. En effectuant un bilan énergétique pour la nanosphère entre t et $t + dt$, établir l'équation différentielle vérifiée par $\delta T_s(t)$ et la mettre sous la forme :

$$\delta T_s(t) + \tau \frac{d(\delta T_s)}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi a \kappa},$$

où τ est une constante dont on donnera l'expression en fonction des données du problème et dont on vérifiera qu'elle est bien homogène à un temps.

système d'équation de température T_s .
 1^{er} ppc entre t et $t+dt$: $dU = \delta Q + \delta W$ (transformation isochore)



$$\frac{4}{3} \pi a^3 C_{Au} dT_s = (P_{\text{abs}} - P_{\text{sph} \rightarrow \text{milieu}}) dt$$

$$\text{soit } \frac{4}{3} \pi a^3 C_{Au} \frac{dT_s}{dt} = P_{\text{abs}} - 4\pi a \kappa (T_s - T_0)$$

On remarque par ailleurs que $\frac{d}{dt}(\delta T_s) = \frac{dT_s}{dt}$

d'où $\frac{a^3 C_{Au}}{3\kappa} \frac{d(\delta T_s)}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi a \kappa} - \delta T_s$

$$\delta T_s + \frac{a^3 C_{Au}}{3\kappa} \frac{d(\delta T_s)}{dt} = \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi a \kappa}$$

$[\tau] = \frac{[a^3] * [C_{Au}]}{[\kappa]} \quad \text{ou} \quad [K] = \frac{[E]}{[grad T]} = \frac{[puissance] L^{-2}}{[L^{-1}]}$

$[C_{Au}] = \frac{[Energie]}{L^3} \quad \text{d'après } \Delta U = C \Delta T \text{ pour une phase condensée.}$

donc $[\tau] = L^2 * \frac{[Energie]}{L^3} * \frac{L^{-1}}{[puissance] L^{-2}} = \frac{[Energie]}{[puissance]} = T$

τ est donc bien homogène à un temps

On donne $P_0 = 0.375 \mu W$ et $\frac{\Omega}{2\pi} = 700 \text{ kHz}$.

Q 18. Justifier que la température $T_s(t)$ se met sous la forme approchée :

$$T_s(t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi a \kappa} (1 + \cos(\Omega t)).$$

On doit résoudre $\delta T_s + \tau \frac{d\delta T_s}{dt} = \frac{P_0(1 + \cos(\Omega t))}{4\pi K a}$

En toute rigueur $\delta T_s = \delta T_s^{HOM} + \delta T_s^{PART}$

solution de l'équation homogène
 $\delta T_s + \tau \frac{d\delta T_s}{dt} = 0$
 $\Rightarrow \delta T_s^{HOM} = A e^{-t/\tau}$

[tend "rapidement" vers 0 et correspond à un régime transitoire]

solution particulière de la même forme que le second membre:
 $\delta T_s^{PART} = \alpha + \beta \cos(\Omega t)$

En négligeant le régime transitoire, on a donc, en "régime permanent sinusoidal" : $\delta T_s = \delta T_s^{PART} = \alpha + \beta \cos(\Omega t)$

Ainsi : $\tau \frac{d(\delta T_s)}{dt} = -\beta \tau \Omega \sin(\Omega t)$

avec $\tau = \frac{a^2 C_{Au}}{2k} = 1,4 \cdot 10^{-10} s$

$\Omega = 2\pi \cdot 100 \cdot 10^3 Hz$

$\Rightarrow \Omega \tau \ll 1$

justifié a posteriori le fait que l'on néglige la durée du régime transitoire.

d'où $|\tau \frac{d(\delta T_s)}{dt}| \ll \delta T_s$

et donc l'équation différentielle précédente devient :

$\delta T_s = \frac{P_0(1 + \cos(\Omega t))}{4\pi K a}$

soit $T_s = T_0 + \frac{P_0}{4\pi K a} (1 + \cos(\Omega t))$

Q 19. Donner l'expression de l'élevation moyenne $\overline{\delta T_s}$ de la température de la surface de la sphère et calculer sa valeur.

$\overline{\delta T_s} = \langle T_s - T_0 \rangle = \frac{P_0}{4\pi K a} \approx 5,0^\circ C$

II.D - Température du gel autour de la sphère

On admet que la solution de l'équation de la diffusion thermique dans le gel s'écrit :

$T(r, t) = T_0 + \frac{\alpha}{r} \left(1 + \exp\left(-\frac{r-a}{r_{th}}\right) \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right) \right)$,

où α est une constante réelle et $r_{th} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\Omega C_g}}$.

Q 20. Interpréter physiquement la constante r_{th} et citer un autre domaine de la physique où l'on rencontre une situation similaire.

L'expression de $T(r, t)$ fait apparaître $e^{-\frac{(r-a)}{r_{th}}} \cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{th}}\right)$

... caractéristique d'une onde se propageant dans le sens des r croissants et dont l'amplitude est amoindrie exponentiellement.

r_{th} correspond alors à la distance caractéristique d'atténuation de l'onde de température se propageant dans le fluide.

Une situation similaire est rencontrée notamment :

- en diffusion thermique lors de l'étude de ondes thermiques se propageant dans le sol suite aux variations de température à sa surface [mise en évidence de "l'effet de canif"].
- en électromagnétisme lorsqu'une onde arrive sur un conducteur métallique : sa propagation est atténuée sur une distance caractéristique appelée "épaisseur de peau".

[on remarque en plus ici l'amplitude en $\frac{1}{r}$ caractéristique d'une propagation sphérique].

Q 21. Établir l'expression de la constante α en fonction de P_0 et κ .

On a toujours a priori : $T(r=a) = T_s$

soit $T_0 + \frac{\alpha}{a} (1 + \cos \Omega t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi K a} (1 + \cos(\Omega t))$

soit, par identification : $\alpha = \frac{P_0}{4\pi K}$

Q 22. En considérant que $a \ll r_{th}$, déterminer l'expression de l'élevation moyenne $\overline{\delta T} = \langle T(r, t) - T_0 \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon r_{th} autour de la nanoparticule, la moyenne étant effectuée sur le temps puis sur le volume de la sphère de rayon r_{th} . L'exprimer en fonction de a , r_{th} et de $\overline{\delta T_s}$ (voir question 19). Évaluer numériquement $\overline{\delta T}$.

$\delta T(r, t) \stackrel{H.O.}{=} T(r, t) - T_0 = \frac{\alpha}{r} \left(1 + e^{-\frac{(r-a)}{r_{th}}} \cos\left(\Omega t - \frac{(r-a)}{r_{th}}\right) \right)$

Donc $\langle \delta T \rangle_t = \frac{1}{r} \alpha = \frac{P_0}{4\pi K r}$

et donc $\delta T = \frac{1}{\text{Volume}} \int \alpha \delta C$

Utilisons le découpage

$\delta C = 4\pi r^2 dr$

D'où: $\delta T = \frac{3}{4\pi(r_{th}^3 - r^3)} \int_0^{r_{th}} \alpha 4\pi r^2 dr$



$\delta T \approx \frac{3}{4\pi r_{th}^3} \int_0^{r_{th}} \alpha 4\pi r^2 dr = \frac{3 r_{th}^2}{2 r_{th}^3} \alpha = \frac{3}{2} \frac{\alpha}{r_{th}} = \frac{3}{2} \frac{P_0}{4\pi K r_{th}}$

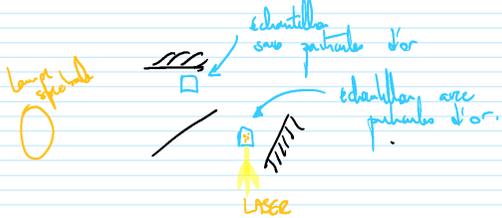
D'où $\delta T = \frac{3}{2} \frac{\alpha \delta T_0}{r_{th}}$ AN $r_{th} = 0,25 \mu m$

$\delta T = 0,23^\circ C$

Q 23. Proposer une technique permettant de révéler les variations faibles de l'indice optique du gel induites par cette variation de température.

Faible variation d'indice optique \rightarrow utilisation d'une méthode interférométrique qui sera sensible à la différence de marche créée par la variation d'indice.

Ex avec un interféromètre de Michelson en coin d'air par exemple:



écran conjugué avec le plan des miroirs où est localisée la figure d'interférence.

III Propriétés optiques du métal or

III.A - Mouvement des électrons libres

On s'intéresse dans un premier temps au mouvement des électrons libres. Le gaz d'électrons libres est assimilé à un fluide. On note respectivement m_e et $-e$ la masse et la charge électrique d'un électron. On suppose qu'en plus de la force d'interaction avec le champ électromagnétique de l'onde, les électrons sont soumis à une force dissipative qui modélise leurs interactions avec le réseau cristallin: $-\frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1(M, t)$. Le mouvement des électrons est supposé non relativiste ($\|\vec{v}_1\| \ll c$, où c est la célérité de la lumière dans le vide). Dans l'approximation linéaire, l'équation du mouvement des électrons se met sous la forme approchée

$$m_e \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}(M, t) = -e \vec{E}_1(M, t) - \frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1(M, t). \quad (III.1)$$

Q 24. Expliquer pourquoi, compte tenu des hypothèses retenues, la composante magnétique de la force exercée par l'onde électromagnétique sur les électrons n'apparaît pas dans l'équation du mouvement (III.1).

Dans le vide, la relation de structure d'une onde plane donne

$$\|\vec{B}\| = \frac{\|\vec{E}\|}{c}$$

En supposant, en ordre de grandeur, cette relation lorsque l'on est dans le métal, la composante d'intensité des composantes électrique et magnétique des forces de Lorentz.

$$\frac{\|\vec{f}_{mag}\|}{\|\vec{f}_{elec}\|} = \frac{\|q \vec{v}_1 \wedge \vec{B}\|}{\|q E\|} \neq \frac{q v B}{q E} \neq \frac{v B}{E} \neq \frac{v}{c} \ll 1$$

La composante magnétique de la force de Lorentz peut donc être négligée.

Q 25. Exprimer, dans l'approximation linéaire, la densité volumique de courant électrique $\vec{j}_1(M, t)$ dans le métal en fonction, entre autres, de la vitesse moyenne des électrons $\vec{v}_1(M, t)$, puis établir l'équation différentielle liant $\vec{j}_1(M, t)$ et $\vec{E}_1(M, t)$.

Par définition $\vec{j} = \rho_e \vec{v} = -n_e e \vec{v}$

soit $\vec{j} = -(n_{e0} + n_{e1}) e \vec{v}_1 = -n_{e0} e \vec{v}_1 = \vec{j}_1$

or $m_e \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -e \vec{E}_1 - \frac{m_e}{\tau} \vec{v}_1$

d'où $\vec{v}_1 + \tau \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} = -\frac{e\tau}{m_e} \vec{E}_1$

et donc $\vec{j}_1 + \tau \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_{e0} e^2 \tau}{m_e} \vec{E}_1$

III.B - Relation de dispersion

$$\vec{E}_1(M, t) = \vec{E}_1 \exp(i(\omega t - \frac{\omega}{c} z)) \hat{e}_y,$$

Q 26. Justifier que l'onde électromagnétique considérée peut être qualifiée de plane, progressive, transverse et que son état de polarisation est rectiligne.

• \vec{E} s'exprime en fonction du temps t et d'une unique coordonnée cartésienne de l'espace x : c'est une onde plane.

• \vec{E} est de la forme $f(x - ct)$ et est donc progressive.

car $\exp(i(\omega t - \frac{\omega}{c}x)) = \exp(-i\frac{\omega}{c}(x - ct))$

NB : c étant complexe*, on parle dans le cas plutôt de "pseudo OPM" (ou bien: le vecteur d'onde k étant c)

En effet, dans \mathbb{R} , \vec{E} ne sera pas une fonction de x - et son amplitude sera une exponentielle décroissante de x uniquement.

• \vec{E} se propage dans le sens des x croissants et est porté par le vecteur $\vec{e}_y \perp \vec{e}_x$: onde transverse.

Enfin: \vec{E} est dirigé par \vec{e}_y qui est un vecteur de direction constante au cours du temps: \vec{E} est de polarisation rectiligne.

Q 27. Rappeler l'expression des équations de Maxwell dans le milieu considéré, en faisant intervenir $n_{e1}(M, t)$, $\vec{j}_1(M, t)$, $\vec{E}_1(M, t)$ et $\vec{B}_1(M, t)$.

MG $\text{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0}$

MF $\text{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

MA $\text{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

MT $\text{div}(\vec{B}) = 0$

$\text{div}(\vec{E}_1) = \frac{-en_{e1}}{\epsilon_0}$ [*]

$\text{rot}(\vec{E}_1) = -\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t}$

$\text{rot}(\vec{B}_1) = \mu_0 \vec{j}_1 + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t}$

$\text{div}(\vec{B}_1) = 0$

Justifions ici l'écriture de [*]

$\rho = \rho_{ions} + \rho_e$

• au repos $\left\{ \begin{array}{l} \rho_e = -en_0 \\ \rho = 0 \end{array} \right.$ d'où $\rho_{ions} = -\rho_e = en_0$

• lors du passage de l'onde EM $\left\{ \begin{array}{l} \text{les ions sont immobiles} \rightarrow \rho_{ions} = \rho_{ions} = en_0 \\ \text{et } \rho_e = -en\vec{z} = -e(n_0 + n_{e1}) \end{array} \right.$ *charges inchangées.*
d'où $\rho = \rho_{ions} + \rho_e = en_0 - e(n_0 + n_{e1}) = -en_{e1}$

et $\rho_e = -en\vec{z} = -e(n_0 + n_{e1})$
d'où $\rho = \rho_{ions} + \rho_e = en_0 - e(n_0 + n_{e1}) = -en_{e1}$

Q 28. Montrer que les caractéristiques de l'onde électromagnétique imposent $n_{e1}(M, t) = 0$.

Exprimez $\text{div} \vec{E}_1 = \nabla \cdot \vec{E}_1 = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \vec{E}_1 e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c}x)} \\ 0 \end{pmatrix} = 0$

coordonnées cartésiennes

d'où $n_{e1} = 0$ par équation de Maxwell Gauss.

Q 29. Établir l'équation aux dérivées partielles qui régit l'évolution spatiale et temporelle du champ électrique $\vec{E}_1(M, t)$ dans le métal. On fera apparaître la pulsation plasma définie par la relation $\omega_p = \sqrt{\frac{n_{e0}e^2}{m_e \epsilon_0}}$.

On sait que $\text{rot}(\text{rot}(\vec{E}_1)) = \text{grad}(\text{div}(\vec{E}_1)) - \Delta \vec{E}_1$

0 [MG] $-\frac{\partial \vec{B}_1}{\partial t}$ [MF]

soit $\Delta \vec{E}_1 = \frac{\partial}{\partial t}(\text{rot} \vec{B}_1) = \mu_0 \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$ (*)

or $\vec{j}_1 + \tau \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} = \frac{n_0 e^2}{m_e} \vec{E}_1$

donc $\tau \Delta \vec{E}_1 = \mu_0 \frac{n_0 e^2}{m_e} \vec{E}_1 - \mu_0 \vec{j}_1 + \tau \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2}$

$\frac{\partial}{\partial t} \downarrow$
 $\tau \frac{\partial}{\partial t}(\Delta \vec{E}_1) = \mu_0 \frac{n_0 e^2}{m_e} \frac{\partial \vec{E}_1}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial \vec{j}_1}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^3 \vec{E}_1}{\partial t^3}$ (**)

(*) + (**)
 $\Delta \vec{E}_1 + \tau \frac{\partial \Delta \vec{E}_1}{\partial t} = \mu_0 \epsilon_0 \left(\frac{n_0 e^2}{m_e} \vec{E}_1 + \frac{\partial^2 \vec{E}_1}{\partial t^2} + \tau \frac{\partial^3 \vec{E}_1}{\partial t^3} \right)$

Q 30. Établir que le champ électrique (III.2) est solution de l'équation aux dérivées partielles précédente à condition que :

$\vec{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}}$ (III.3)

Avec $\vec{E}_1 = \vec{E}_1 e^{i(\omega t - \frac{\omega}{c}x)} \vec{e}_y$

on a $\left\{ \begin{array}{l} \Delta \vec{E}_1 = -\frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}_1 \\ \tau \frac{\partial \Delta \vec{E}_1}{\partial t} = -\tau i \omega^2 \vec{E}_1 \end{array} \right.$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= -\tau \omega^2 \frac{\vec{D}}{c} \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= -\omega^2 \vec{E} \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= i\omega \vec{E} \\ \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= -i\omega \vec{E} \end{aligned} \right.$$

L'équation précédente (Q29) devient:

$$-\cancel{\omega^2} \frac{\vec{D}}{c^2} - \tau i \omega^2 \frac{\vec{D}}{c} = \cancel{\omega^2} \vec{E} (-\cancel{\omega^2} - i\omega \tau + \tau i \omega \frac{\omega^2}{c^2})$$

$$\vec{D}^2 \left(1 + i\omega \tau \right) = 1 + i\omega \tau - i\tau \frac{\omega^2}{c^2}$$

soit $\vec{D} = 1 - \frac{i\tau \frac{\omega^2}{c^2}}{1 + i\omega \tau}$ ** ω/ωc*

$$\vec{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/c}$$

Q 31. Déterminer les expressions des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 (qui sont des grandeurs réelles) telles que $\vec{n}^2 = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. Exprimer ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de ω , ω_p et τ .

$$\vec{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2 (\omega^2 + i\omega/c)}{(\omega^2 - i\omega/c)(\omega^2 + i\omega/c)} = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2 + i\omega \omega_p^2/c}{\omega^4 + (\omega/c)^2}$$

et donc $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + (\omega/c)^2}$ et $\epsilon_2 = \frac{\omega \omega_p^2/c}{\omega^4 + (\omega/c)^2}$

Q 32. En déduire les expressions asymptotiques des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 dans la limite où $\omega \tau \gg 1$, et comparer ϵ_1 et ϵ_2 dans cette limite.

si $\omega \tau \gg 1$ $\epsilon_2 = 1 - \frac{\tau^2 \omega_p^2 \omega^2}{\tau^2 \omega^4 + \omega^2} = 1 - \frac{(\tau \omega)^2 \omega_p^2}{\omega^2 (\tau \omega)^2 + 1}$

$$\epsilon_1 \approx 1 - \frac{(\tau \omega)^2 \omega_p^2}{(\tau \omega)^2 \omega^2}$$

$$\epsilon_1 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

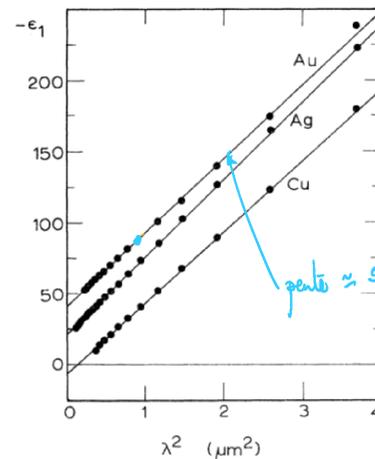
et $\epsilon_2 = \frac{\tau \omega \omega_p^2}{\tau^2 \omega^4 + \omega^2} = \frac{(\tau \omega) \omega_p^2}{\omega^2 (1 + (\tau \omega)^2)} \approx \frac{\tau \omega \omega_p^2}{\omega^2 (\tau \omega)^2} \approx \frac{\omega_p^2}{\tau \omega^3}$

$$\tau^2 \omega^4 + \omega^2 \quad \omega^2 (1 + (\tau \omega)^2) \quad \omega^2 (\tau \omega)^2 \quad \tau \omega^3$$

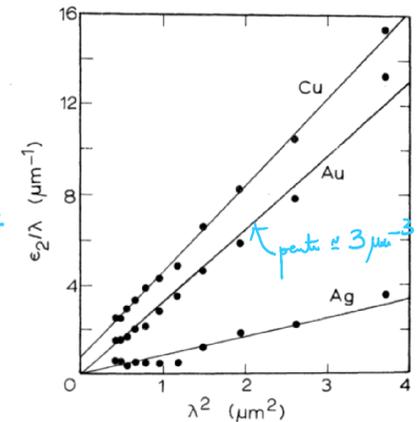
$$\epsilon_2 \approx \frac{(\omega_p \omega)^2}{\tau \omega}$$

donc $\left| \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right| = \left| \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{(\frac{\omega_p}{\omega})^2} \right| \tau \omega = \tau \omega \left| \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 - 1 \right|$

Donc, si ω n'est pas très proche de ω_p , on a $\left| \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right| \gg 1$ car $\tau \omega \gg 1$



(a) Tracé de $-\epsilon_1$ en fonction de λ^2



(b) Tracé de ϵ_2/λ en fonction de λ^2 .

Figure 3 Évolution des constantes diélectriques de différents métaux en fonction de la longueur d'onde³; par souci de lisibilité, l'ordonnée à l'origine des droites représentant $-\epsilon_1$ en fonction de λ^2 pour l'or (Au) et l'argent (Ag) est arbitraire

Q 33. Exploiter la figure 3 et les résultats théoriques précédents pour déterminer des valeurs numériques approchées du nombre moyen d'électrons libres n_{e0} dans le métal or et de la constante de temps τ . Comparer la valeur de n_{e0} obtenue à celle qu'on peut déduire des données relatives à l'or qui figurent en fin d'énoncé.

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \quad \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \frac{\omega^2}{\tau^2}} \quad \text{et} \quad \epsilon_2 = \frac{\omega \omega_p^2/c}{\omega^4 + \frac{\omega^2}{\tau^2}}$$

$$\approx \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{\tau \omega \gg 1} \quad \approx \frac{(\omega_p \omega)^2}{\tau \omega^3}$$

supposons que les tracés effectués le soient sous la condition $\tau \omega \gg 1$

Donc on a avant $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{1 \mu m^2}$ et $\frac{\epsilon_2}{\lambda} = \frac{(\omega_p \omega)^2}{\tau} + \frac{\omega}{\tau \omega c}$

Donc on avait $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^2}$ et $\frac{\epsilon_2}{\lambda} = \frac{(\omega_p \lambda)^2}{2\omega} + \frac{\omega}{2\pi c}$

soit $-\epsilon_1 = \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^2} - 1$ [**] $\frac{\epsilon_2}{\lambda} = \frac{\omega_p^2 \lambda^2}{2\pi^2 c^2}$ [**]

on devrait avoir une ordonnée à l'origine de -1 par le fait $-\epsilon_1 = f(\lambda^2)$; ce qui n'est pas le cas sur la figure 3(a).
 Toutefois la légende indique que l'ordonnée à l'origine est "arbitraire"
 → on va s'intéresser à la pente uniquement

On remarque tout d'abord que [**]: $-\epsilon_1$ évolue de manière affine avec λ^2
 [**]: $\frac{\epsilon_2}{\lambda}$ évolue avec λ^2

→ Cohérent avec figure 3 par l'or.

Pour retrouver des pentes, on trouve :

$$\frac{\omega_p^2}{4\pi^2 c^2} = 50 \mu\text{m}^{-2} = 50 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$$

$$\frac{\omega_p^2}{2\pi^2 c^2} = 3 \mu\text{m}^{-2} = 3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$$

d'où

$$\begin{cases} \omega_p = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1} \\ \tau = 9 \cdot 10^{-15} \text{ s} \\ n_{e0} = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3} \end{cases}$$

or, Au cobaltise en cubique face centré : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes par maille de volume a^3 avec $a = 359 \text{ pm}$
 • au vu de la configuration électronique terminant par s^2 , chaque atome d'Atm peut en e^- pour devenir Au^+

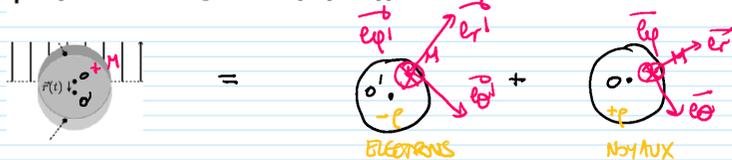
d'où $n_{e0} = 4 \times n_0 \text{ de mailles/m}^3 = 4/a^3 = 7,2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
RECORD SATISFAISANT

+ $4r = a/2$
 par tangente les atomes sur une face de la maille

IV Résonance plasmon des nanoparticules d'or

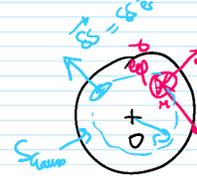
IV.A - Pulsation propre d'une nanoparticule d'or

Q.34. Déterminer une expression du champ électrostatique à l'intérieur de la nanoparticule, qui résulte du déplacement du nuage électronique par rapport au réseau cristallin. Commenter le résultat obtenu.



Pour un point M à l'intérieur d'une sphère chargée uniformément avec une densité volumique de charge ρ , déterminons le champ $\vec{E}(M)$ par

Pour un point M à l'intérieur d'une sphère chargée uniformément avec une densité volumique de charge ρ , déterminons le champ $\vec{E}(M)$ par application du théorème de Gauss.



$(M, \vec{e}_r, \vec{e}_\theta)$ sont plus de symétrie de la distribution de charge

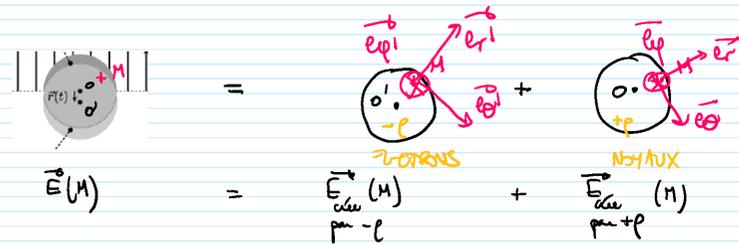
$\vec{E}(M)$ est à ce 2 plans et donc $\vec{E}(M) = E(M) \vec{e}_r$
 La distribution de charge étant la plus invariante par rotation d'angle θ et ϕ on obtient $\vec{E}(M) = E(r) \vec{e}_r$

Appliquons le Théorème de Gauss sur une sphère de rayon r .

$$\oint_S \vec{E}(M) \cdot \vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \text{ avec } E(r) 4\pi r^2 = \frac{\rho * \frac{4}{3} \pi r^3}{\epsilon_0}$$

et donc $\vec{E} = \frac{\rho r}{3\epsilon_0} \vec{e}_r = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM}$
 Astuce: mettre sous forme indépendante du repère avec superposition.

Par application du théorème de superposition



soit $\vec{E}(M) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} + \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} = \frac{\rho}{3\epsilon_0} (\vec{OM} - \vec{OM})$

et donc $\vec{E}(M) = \frac{\rho}{3\epsilon_0} \vec{OM} = \frac{\rho r}{3\epsilon_0} \vec{e}_r$

- Le champ électrique est proportionnel à l'écartement \vec{r} du nuage électronique par rapport à sa position d'équilibre. [un électron tirera donc une force de rappel classique à priori].
- \vec{E} est colinéaire et de même sens par rapport à \vec{r} → va des charges \oplus vers les charges \ominus → cohérent avec dir $\vec{E} = \rho$

• \vec{p} oblique et de même sens par rapport à \vec{r} \Rightarrow va des charges \oplus vers les charges \ominus \Rightarrow cohérent avec $\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$

IV.B - Modélisation de la réponse d'une nanoparticule à une excitation électromagnétique

Q 35. Justifier que l'équation différentielle vérifiée par le vecteur déplacement $\vec{r}(t)$ du nuage électronique par rapport au centre O de la nanoparticule s'écrit sous la forme

$$\frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} + \Omega^2 \vec{r}(t) = -\frac{e}{m} \vec{E}_1(O, t) \quad \text{de masse } M$$

La pulsation propre d'un oscillateur harmonique associé à un oscillateur mécanique de constante de raideur k est $\Omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$. Ainsi $k = M\Omega^2$ ici.

Appliquons la 2^{ème} loi de Newton à l' nuage électronique e^- .

$$M \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_{E \rightarrow \text{cortège}} + \vec{F}_{spring} \quad \leftarrow -k\vec{r} = -M\Omega^2 \vec{r}$$

on suppose \vec{E}_1 uniforme dans le cortège = $\vec{E}_1(O, t)$

$$\text{Soit } M \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = Q \vec{E}_1(O, t) - M \Omega^2 \vec{r} \quad [*]$$

$$\text{où } \begin{cases} M = \frac{4}{3} \pi R^3 n_{e0} m_e = \text{masse du cortège électronique} \\ Q = -e * \underbrace{\text{nb d'é dans le cortège}}_{n_{e0} * \frac{4}{3} \pi R^3} = \text{charge totale du cortège} \end{cases}$$

[*], en divisant par M , devient

$$\frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = \frac{-e}{m_e} \vec{E}_1(O, t) - \Omega^2 \vec{r} \quad \text{soit l'équation attendue.}$$

Q 36. Déterminer l'expression de la représentation complexe du déplacement \vec{r} en régime sinusoïdal forcé en fonction, entre autres, de \vec{E}_1 , représentation complexe du champ électrique de l'onde incidente.

En régime sinusoïdal forcé à la pulsation ω , l'équation précédente devient

$$-\omega^2 \vec{r} + \Omega^2 \vec{r} = \frac{-e}{m_e} \vec{E}_1$$

$$\text{soit } \vec{r} = -\frac{e}{m_e} * \frac{\vec{E}_1}{\Omega^2 - \omega^2}$$

Q 37. En déduire l'expression du moment dipolaire électrique \vec{p} de la nanoparticule en fonction de \vec{E}_1 sous la forme

$$\vec{p} = \epsilon_0 \underline{\alpha}(\omega) \vec{E}_1$$

par définition $\vec{p} = Q * (-\vec{r}) = e * \frac{4}{3} \pi R^3 * n_{e0} * \frac{e}{m_e} * \frac{\vec{E}_1}{\Omega^2 - \omega^2}$

$$\vec{p} = \epsilon_0 * \frac{4 e^2 \pi R^3 n_{e0}}{3 m_e (\Omega^2 - \omega^2)} * \vec{E}_1$$

$\underline{\alpha}(\omega)$

Q 38. Expliciter la polarisabilité complexe $\underline{\alpha}(\omega)$ en fonction de ω , Ω , ω_p et R . Préciser la dimension du module $|\underline{\alpha}(\omega)|$ de la polarisabilité complexe.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{e0} e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad \text{donc } \underline{\alpha}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\Omega^2 - \omega^2} * \frac{4}{3} \pi R^3$$

sans dimension

$$\text{donc } [|\underline{\alpha}|] = L^3$$

La polarisabilité complexe de la nanoparticule traduit sa réponse à une excitation électromagnétique sinusoïdale extérieure.

Q 39. Étudier et interpréter qualitativement le comportement de $|\underline{\alpha}(\omega)|$ en fonction de la pulsation ω . Indiquer quelle modification principale entraîne la prise en compte d'effets dissipatifs dans le mouvement du nuage électronique.

- On observe une résonance ($|\alpha| \rightarrow \infty$) quand la pulsation ω du champ excitateur est accordée avec la pulsation propre Ω de l'oscillateur harmonique.
- en HF, l'inertie (via la masse) du cortège électronique empêche la polarisation de l'atome, c'est pourquoi $|\alpha| \rightarrow 0$ $\omega \rightarrow \infty$
- en BF, la polarisation a bien lieu mais inférieure à sa valeur de résonance $|\alpha| \rightarrow \frac{\omega_p^2}{\Omega^2} * \frac{4}{3} \pi R^3$ $\omega \rightarrow 0$

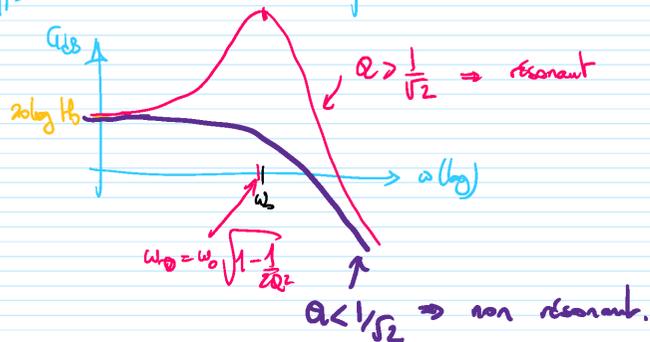
On a donc un comportement de type passe bas résonant d'ordre 2.

La prise en compte d'effets dissipatifs se traduirait par une nette diminution de $|\alpha|$ autour de la résonance (ainsi qu'un décalage vers les BF de la

un gain en dB d'un gain sans pertes se voit par une nette diminution de $|a|$ autour de la résonance (ainsi q'on dilage vers les BF de la polarisation de résonance) -
 [revient à diminuer le facteur de qualité du gain bas d'ordre 2, ici ∞ dans la modulation] -

Si les effets dissipatifs sont trop importants, la résonance peut même disparaître au profit d'un comportement de type gain bas d'ordre 2 non résonant.

Rappel Gain en dB d'un gain bas d'ordre 2



Un modèle plus précis, tenant à la fois compte du caractère dissipatif du mouvement du nuage électronique et de l'indice optique n_0 du milieu transparent dans lequel se trouve la nanoparticule d'or, conduit à l'expression suivante de la polarisabilité complexe :

$$\underline{\alpha}(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\underline{n}^2 - n_0^2}{\underline{n}^2 + 2n_0^2} \quad (IV.1)$$

où \underline{n}^2 est l'indice complexe de l'or au carré, donné par la relation (III.3). On montre aussi que la puissance électromagnétique absorbée par une nanoparticule d'or est proportionnelle à la valeur absolue de la partie imaginaire de sa polarisabilité complexe $\underline{\alpha}(\omega)$.

Q 40. Vérifier que la relation (IV.1) est compatible avec l'expression, déterminée à la question 37, de la polarisabilité complexe d'une nanoparticule placée dans le vide lorsqu'on néglige les phénomènes dissipatifs ($\omega\tau \gg 1$).

Quand $\omega\tau \gg 1$; on a $\underline{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau}} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\tau\omega}$

$$\underline{n}^2 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\tau\omega} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Ainsi, $\underline{\alpha}(\omega)$ donne

$$\underline{\alpha}(\omega) \approx 4\pi R^3 \times \frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - n_0^2}{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + 2n_0^2}$$

Pour étudier $\underline{\alpha}(\omega)$ en QSS, on ne prend pas en compte le milieu transparent - cela revient à prendre $n_0 = 1$

transparent - cela revient à prendre $n_0 = 1$
 Dans ce cas, $\underline{\alpha}(\omega) \approx 4\pi R^3 \times \frac{-\omega_p^2/\omega^2}{3 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$

$$\underline{\alpha}(\omega) = -\frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \frac{\omega_p^2}{3}} \approx -\frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

Soit $\underline{\alpha}(\omega) = \frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega^2}$... on retrouve bien l'expression précédemment établie en Q38 -

Q 41. Calculer la valeur de la longueur d'onde principalement absorbée par des nanoparticules d'or présentes dans le verre d'un vitrail ($n_0 = 1.5$). Conclure quant à la couleur par transmission des vitraux de la cathédrale de Chartres mentionnés dans l'introduction du sujet.

$P_{abs} \propto |\text{Im}(\underline{\alpha})|$ d'après l'énoncé, avec

$$\underline{\alpha} = 4\pi R^3 \times \frac{\underline{n}^2 - n_0^2}{\underline{n}^2 + 2n_0^2} = 4\pi R^3 \times \frac{(\epsilon_1 - i\epsilon_2) - n_0^2}{(\epsilon_1 - i\epsilon_2) + 2n_0^2} \times \frac{(\epsilon_1 + i\epsilon_2) + 2n_0^2}{(\epsilon_1 + i\epsilon_2) + 2n_0^2}$$

$$\text{Soit } \underline{\alpha} = 4\pi R^3 \times \frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + \epsilon_1^2 + n_0^2 \epsilon_1 - 3n_0^2 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2}$$

et donc $|\text{Im}(\underline{\alpha})| = 4\pi R^3 \times \left| \frac{3n_0^2 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2} \right|$

On suppose qu'on peut se faire des conditions de QSS [pour éviter des calculs trop pénibles] c'est à dire

$$\epsilon_2 \approx \frac{(\omega_p/\omega)^2}{\tau\omega} \quad \text{et} \quad \epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 \gg \epsilon_2$$

Ainsi $|\text{Im}(\underline{\alpha})| \approx 12\pi n_0^2 R^3 \times \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_0^2)^2}$

$$\approx 12\pi n_0^2 R^3 \times \frac{(\frac{\omega_p}{\omega})^2 + \frac{1}{\tau\omega}}{(2n_0^2 + 1)^2 + (\frac{\omega_p}{\omega})^2} \times \frac{\tau\omega + (\frac{\omega}{\omega_p})^2}{(2n_0^2 + 1)(\frac{\omega_p}{\omega})^2 + \tau\omega(\frac{\omega}{\omega_p})^2}$$

$$|\text{Im}(\underline{\alpha})| = 12\pi n_0^2 R^3 \times \frac{1}{\frac{\tau\omega^2(2n_0^2 + 1)^2 + \tau\omega(\frac{\omega_p}{\omega})^2}{\omega^2} - (2n_0^2 + 1)\tau\omega} g(\omega)$$

chercher la valeur de ω minimisant $g(\omega)$

$$g(\omega) = \tau \frac{\omega^3}{4} (2n_0^2 + 1)^2 + \tau \frac{\omega^2}{\omega} - (2n_0^2 + 1) \tau \omega$$

$$\frac{dg}{d\omega} = 0 \Leftrightarrow 3\tau \frac{\omega^2}{4} (2n_0^2 + 1)^2 - \tau \frac{\omega^2}{\omega^2} - (2n_0^2 + 1) \tau = 0$$

Posons $X = \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2$

Cherchons X / $3 \times (2n_0^2 + 1)^2 - \frac{1}{X} - (2n_0^2 + 1) = 0$

$$3X^2 (2n_0^2 + 1)^2 - (2n_0^2 + 1)X - 1 = 0$$

discriminant $\Delta = (2n_0^2 + 1)^2 + 12(2n_0^2 + 1)^2 = 13(2n_0^2 + 1)^2 > 0$

La solution positive est

$$X = \frac{(2n_0^2 + 1) + \sqrt{13}(2n_0^2 + 1)}{6 \times (2n_0^2 + 1)^2} = \frac{1 + \sqrt{13}}{6 \times (2n_0^2 + 1)}$$

et donc $\omega = \left[\frac{1 + \sqrt{13}}{6(2n_0^2 + 1)} \right]^{1/2} \omega_p$ et, avec $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_p} \left(\frac{6 \times (2n_0^2 + 1)}{1 + \sqrt{13}} \right)^{1/2}$$

$$\approx 0,4 \mu\text{m}$$

On s'attendait à une absorption dans le vert... pas du tout.