

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

CONCOURS D'ADMISSION 2010

FILIÈRE PC

DEUXIÈME COMPOSITION DE PHYSIQUE

(Durée : 4 heures)

L'utilisation des calculatrices **est autorisée** pour cette épreuve.

Réponse optique de nano-objets métalliques

Lorsque la taille d'un objet est réduite à l'échelle de quelques nanomètres, son interaction avec une onde électromagnétique dans le domaine optique est modifiée par rapport à celle du matériau massif dont il est constitué. L'étude expérimentale et la modélisation de cette modification ainsi que l'utilisation des propriétés optiques d'un nano-objet pour des applications constituent un thème majeur des nanosciences et des nanotechnologies. L'objet de ce problème est d'analyser quelques aspects de la réponse optique de nanoparticules métalliques non-magnétiques.

Données numériques

Permittivité diélectrique du vide :	$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Charge élémentaire :	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Vitesse de la lumière dans le vide :	$c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Formulaire

Champ électromagnétique, en coordonnées sphériques, créé par un dipôle oscillant $\vec{p} = p(t)\vec{u}_z$ situé dans le vide au point O :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \begin{cases} E_r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} 2 \cos \theta \left[\frac{p(t')}{r^3} + \frac{\dot{p}(t')}{r^2 c} \right]_{t'=(t-r/c)} \\ E_\theta = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sin \theta \left[\frac{p(t')}{r^3} + \frac{\dot{p}(t')}{r^2 c} + \frac{\ddot{p}(t')}{r c^2} \right]_{t'=(t-r/c)} \\ E_\varphi = 0 \end{cases}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \sin \theta \left[\frac{\dot{p}(t')}{r^2} + \frac{\ddot{p}(t')}{r c} \right]_{t'=(t-r/c)} \vec{u}_\varphi$$

$$\text{Puissance instantanée rayonnée : } P_{\text{ray}} = \frac{\ddot{p}(t)^2}{6\pi\varepsilon_0 c^3}.$$

I. Résonance optique d'un agrégat métallique

On s'intéresse à la réponse optique d'une particule métallique, sphérique, de quelques nanomètres de rayon, placée dans le vide au point O (Fig. 1). Dans cette première partie, son interaction avec une onde électromagnétique est analysée à l'aide du modèle suivant : l'ensemble des électrons de conduction du métal et l'ensemble des ions formant le réseau sont décrits chacun par une boule de rayon a , uniformément chargée, négativement pour les électrons, positivement pour les ions. Les densités volumiques, électronique et ionique, sont égales et désignées par N .

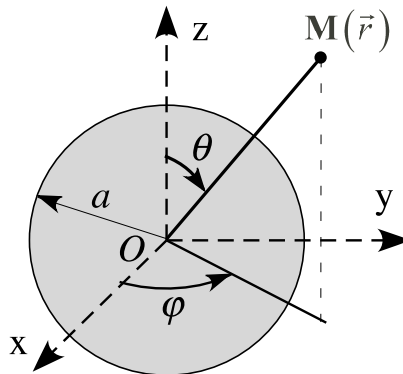


Figure 1

I.1. Montrer qu'en tout point de l'espace, le champ électrique $\vec{E}_+$ créé par la boule ionique est radial. Établir les expressions de ce champ au point $M(\vec{r})$, pour $r < a$ et $r > a$.

En déduire le champ $\vec{E}_-$ créé en M par la boule électronique.

I.2. On applique un champ électrostatique uniforme : $\vec{E}_S = E_S \vec{u}_z$.

I.2.1. Justifier qualitativement que les boules électronique et ionique se déplacent l'une par rapport à l'autre suivant Oz .

On supposera dans toute la suite que la boule ionique reste immobile, de centre O , et que le déplacement électronique est uniforme. On notera $\vec{\delta} = \delta \vec{u}_z = \overrightarrow{OO'}$ le déplacement de la boule électronique de centre O' ; on admettra que l'amplitude $|\delta|$ de ce déplacement est très petite devant a , hypothèse que l'on vérifiera *a posteriori*.

I.2.2. Exprimer en un point M intérieur aux deux boules le champ électrique $\vec{E}_d = \vec{E}_+ + \vec{E}_-$ dû aux ions et aux électrons à l'aide de $\vec{\delta}$.

En déduire la force exercée par ce champ sur un électron de conduction.

I.2.3. En tenant compte du champ électrostatique appliqué, exprimer la force totale qui s'exerce sur un électron. Montrer qu'il y a une position d'équilibre pour un déplacement $\vec{\delta}_s$ que l'on explicitera.

Quelle hypothèse exprimée en **I.2.1.** se trouve justifiée par le résultat ?

Que vaut le champ électrique total dans cette situation d'équilibre ?

I.2.4. L'amplitude du champ statique est $E_S = 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$. La densité d'électrons de conduction dans le sodium est $N_{Na} \approx 2,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Justifier l'hypothèse faite sur δ .

I.2.5. La séparation des charges donne à la boule métallique un moment dipolaire électrique $\vec{p}_0$. L'exprimer en fonction du champ appliqué $\vec{E}_S$. En déduire la polarisabilité statique α_0 de la boule, définie par $\vec{p}_0 = \varepsilon_0 \alpha_0 \vec{E}_S$.

I.3. Le champ électrique appliqué varie maintenant sinusoidalement, soit en notation complexe $\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) \vec{u}_z$. On le suppose uniforme, sans phénomène de propagation. Soit $\vec{\delta}(t)$ le déplacement électronique.

I.3.1. En utilisant les résultats de **I.2.2**, écrire l'équation du mouvement d'un électron soumis au champ appliqué et au champ $\vec{E}_d$.

On pose $\omega_p = \sqrt{Ne^2/\varepsilon_0 m}$, appelée « pulsation plasma ». Exprimer à l'aide de ω_p la pulsation propre ω_0 du mouvement.

I.3.2. Expliciter $\vec{\delta}(t)$ en régime sinusoïdal permanent. Que constate-t-on pour $\omega \rightarrow \omega_0$?

I.3.3. Le modèle précédent s'applique aux métaux alcalins. Donner la valeur de la pulsation de résonance pour le sodium ($N_{Na} \approx 2,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$).

Les mesures expérimentales d'absorption (cf. II) donnent $\omega_0^{\text{exp}} \approx 4,9 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ pour le sodium. À quel domaine spectral correspond cette pulsation ? Comparer à la valeur théorique.

I.4. Le champ électrique oscillant est en fait celui d'une onde électromagnétique plane monochromatique de pulsation ω , polarisée linéairement suivant z , et se propageant suivant x . Le champ est donné en notation complexe par : $\vec{E}_0 = E_0 \exp i(\omega t - kx) \vec{u}_z$.

I.4.1. On suppose que la sphère a un rayon de 5 nanomètres et que l'onde électromagnétique est dans le domaine visible. Justifier que l'on puisse négliger la variation spatiale de $\vec{E}_0$ sur l'extension de la particule.

On prendra donc par la suite le champ en $x = 0$.

I.4.2. On suppose que le mouvement des électrons est amorti par des collisions ; cet effet peut être décrit phénoménologiquement par une force de frottement fluide s'opposant au mouvement de chaque électron : $\vec{F}_f = -m\gamma \dot{\vec{\delta}}$, avec $\gamma \ll \omega_0$.

Donner l'équation du mouvement d'un électron. En déduire l'expression du déplacement $\delta = \delta_0 e^{i\omega t}$ en régime sinusoïdal permanent à la pulsation ω .

Exprimer $|\delta_0|$ en fonction de ω . En donner la valeur maximale $|\delta_0|_{\text{max}}$ à résonance.

I.4.3. L'onde électromagnétique incidente, produite par un laser focalisé, a une intensité $I_0 = 10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vérifier l'hypothèse de faible déplacement dans le cas du sodium, avec les données suivantes : $N_{Na} \approx 2,5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $\gamma_{Na} \approx 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

I.4.4. Donner l'expression du champ électrique total interne $\vec{E}_{\text{int}}$ à la pulsation ω en un point M à l'intérieur de la nanoparticule, en fonction de ω, ω_0, γ et $\vec{E}_0$ au point O . Montrer qu'il existe une résonance en amplitude pour $\vec{E}_{\text{int}}$ au voisinage de la pulsation ω_0 .

Que vaut le champ interne pour $\omega \ll \omega_p$? Commenter ce résultat.

Cette résonance dans l'amplitude du champ électrique à la pulsation ω_0 correspond à une augmentation de la réponse optique des nanoparticules ; elle est appelée résonance plasmon de surface de la particule.

I.4.5. Donner l'expression de $|f(\omega)| = |\vec{E}_{\text{int}}|/|\vec{E}_0|$ au voisinage de ω_0 . Tracer l'allure de sa variation en fonction de ω . Que vaut ce rapport à résonance dans le cas du sodium ?

I.5. On s'intéresse maintenant au champ externe.

I.5.1. Montrer que le champ $\vec{E}_e$ créé par la particule en un point M extérieur à celle-ci, sous l'action de l'onde électromagnétique, correspond à celui d'un dipôle oscillant. Montrer que ce dipôle $\vec{p}$ peut se mettre sous la forme :

$$\vec{p} = \beta \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \vec{E}_0(O)$$

où on donnera l'expression de β .

I.5.2. On se place en un point $M(\vec{r})$ au voisinage immédiat de la nanoparticule ($r \ll \lambda$). Représenter la variation du rapport entre l'amplitude du champ total et celle du champ incident à la pulsation de la résonance ω_0 , en fonction de la distance r au centre de la particule pour un point M situé sur l'axe Ox .

II. Rayonnement et absorption

Avec l'accroissement de la sensibilité des méthodes de spectroscopie optique, il est maintenant possible d'observer expérimentalement la diffusion ou l'absorption de la lumière par une nanoparticule métallique unique. L'effet d'un grand nombre de particules sera ensuite analysé.

Comme en I, l'onde électromagnétique plane monochromatique incidente, d'intensité I_0 , se propage selon la direction x ; elle est polarisée linéairement suivant z . On suppose que les particules sont suffisamment petites pour que leur réponse individuelle puisse être assimilée à celle d'un dipôle.

Pour les applications numériques de cette partie, on prendra les valeurs correspondant au sodium $\omega_0 = 4,9 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ et $\gamma = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

II.1. Puissance rayonnée.

Soit I_0 l'intensité du faisceau lumineux de champ électrique $\vec{E}_0 = E_0 \exp i(\omega t - kx)\vec{u}_z$ en notation complexe.

II.1.1. Exprimer I_0 à l'aide de $|E_0|$.

II.1.2. En utilisant le résultat de **I.5.1.**, donner l'expression de la puissance moyenne P_d rayonnée par une nanoparticule unique sous l'action de l'onde électromagnétique, en fonction de I_0 . Cette puissance correspond à la puissance diffusée par la particule.

II.1.3. On suppose que l'on peut collecter l'ensemble de la lumière diffusée dans le demi-espace $y > 0$ de la figure 1. Le seuil de détection du détecteur utilisé est de 10^{-9} W .

Quelle est la taille minimale de la nanoparticule qui peut être observée par cette méthode pour une intensité incidente $I_0 = 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$?

II.2. Puissance dissipée.

II.2.1. Exprimer la puissance moyenne P_a dissipée par la force de frottement introduite en **I.4.2**, pour l'ensemble des électrons de la nanoparticule, en fonction de I_0 , ω_0 , ω , γ , a et c .

II.2.2. Exprimer le rapport P_d/P_a . Pour quelle valeur de a la puissance dissipée à la résonance devient-elle supérieure à celle diffusée par rayonnement ?

II.2.3. On concentre un faisceau laser à la pulsation ω_0 sur une tache focale de diamètre $1\text{ }\mu\text{m}$ au centre de laquelle se trouve la particule. On admettra que la description précédente en terme d'onde plane est toujours valable et que l'énergie est uniformément répartie sur la tache focale. Un changement relatif de puissance du faisceau de l'ordre de 10^{-4} peut être détecté. En prenant le cas du sodium, quelle est la taille minimale de la particule qui peut être observée ?

II.3. La plupart des études expérimentales sur des nanoparticules d'alcalins ont été réalisées sur des nanoparticules sous vide. L'interaction d'une onde électromagnétique avec un grand nombre de particules est alors réalisée. On supposera que les particules sont identiques (sphères de rayon a) et on note N_p leur densité volumique.

II.3.1. On suppose que l'interaction des particules est négligeable si leurs centres sont séparés d'une distance supérieure à $8a$. Justifiez cette approximation en vous appuyant sur le résultat de **I.5.2**. Estimer la densité maximale N_M de particules pour laquelle cette hypothèse est vérifiée pour $a = 5\text{ nm}$. Exprimer la fraction g de volume du milieu occupé par les nanoparticules en fonction de N_p . Donner sa valeur pour $N_p = N_M$.

II.3.2. La fraction volumique g est de 2×10^{-4} . Exprimer la polarisation du milieu formé par ces nanoparticules. En déduire sa permittivité complexe $\tilde{\varepsilon}$ et son indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n' - in''$; on supposera $n'' \ll n'$ et on justifiera que n' reste proche de 1 malgré la contribution des nanoparticules.

II.3.3. Montrer que, après propagation sur une longueur L , l'intensité d'une onde électromagnétique incidente sur le milieu est donnée par $I = I_0 \exp(-\alpha L)$ où le coefficient d'absorption α est de la forme :

$$\alpha = \frac{B\omega^2\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2\omega^2}.$$

On exprimera B en fonction de g , ω_p et c .

Calculer numériquement α^{-1} pour des nanoparticules de sodium, à résonance.

III. Extension du modèle

L'étude effectuée en **I** de l'interaction d'une nanoboule avec une onde électromagnétique peut être reprise et généralisée en traitant le milieu métallique comme un milieu diélectrique particulier. Le passage au cas d'une nanoparticule insérée dans un milieu diélectrique sera alors facilité.

III.1. La nanoparticule métallique est sphérique, immobile de centre O et de rayon a , placée dans le vide et globalement neutre. Comme en **I.4.1**, on la suppose suffisamment petite pour

que les phénomènes de propagation soient négligés et que le champ incident puisse être considéré comme uniforme : $\vec{E}_0 = E_0 \exp(i\omega t) \vec{u}_z$. Comme en **I**, on note $\vec{\delta}$ le déplacement des électrons et $\vec{E}_d$ le champ créé en son intérieur par les charges électroniques et ioniques de densité volumique N .

III.1.1. En utilisant le résultat de la question **I.2.2**, donner l'expression de $\vec{E}_d$ en fonction de $\vec{\delta}$ et à l'aide de N et e .

III.1.2. Pour considérer le métal comme un diélectrique, on décrit le déplacement des électrons par une polarisation volumique $\vec{P}$. Exprimer $\vec{P}$ en fonction de $\vec{\delta}$, puis en fonction de $\vec{E}_d$.

III.1.3. En déduire l'expression du champ électrique total interne $\vec{E}_{\text{int}}$ en un point M à l'intérieur de la nanoparticule en fonction de $\vec{P}$ et $\vec{E}_0$.

III.1.4. Donner le lien entre $\vec{P}$ et $\vec{E}_{\text{int}}$ en désignant par χ_{met} la susceptibilité du métal. Montrer alors que $\vec{E}_{\text{int}}$ est relié à $\vec{E}_0$ par $\vec{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_{\text{met}} + 2\varepsilon_0} \vec{E}_0$, où $\varepsilon_{\text{met}}/\varepsilon_0$ est la permittivité diélectrique relative du métal.

III.2. Lien entre susceptibilité et conductivité.

III.2.1. Soit $\vec{j}$ la densité de courant dans le métal de conductivité σ . Écrire la loi d'Ohm locale. Rappeler la relation entre $\vec{j}$ et $\vec{P}$. En régime sinusoïdal permanent de pulsation ω , exprimer $\vec{P}$ en fonction de $\vec{E}_{\text{int}}$. En déduire la susceptibilité χ_{met} du métal en fonction de σ, ε_0 et ω ainsi que sa permittivité ε_{met} .

III.2.2. Pour expliciter la conductivité σ , on adopte le modèle de Drude. Soit N la densité volumique d'électrons libres. Un électron de masse m est soumis au champ électrique $\vec{E}_{\text{int}}$ et à des collisions dont l'effet est modélisé par une force $-m\gamma\vec{v}$, où $\vec{v}$ est sa vitesse et γ une constante positive.

Écrire l'équation du mouvement de cet électron. De la solution en régime sinusoïdal permanent, déduire la densité de courant, puis la conductivité σ .

III.2.3. Dans ce modèle, exprimer $\varepsilon_{\text{met}}/\varepsilon_0$ en fonction de ω, γ et $\omega_p^2 = Ne^2/\varepsilon_0 m$, puis $\vec{E}_{\text{int}}$ en fonction de $\vec{E}_0$. Comparer le résultat à celui obtenu en **I.4.4**.

III.3. Dans de nombreuses situations expérimentales, les particules métalliques sont en inclusion dans un milieu transparent (verre ou céramique) caractérisé par la permittivité ε_{ext} . Pour en tenir compte, on admettra qu'il suffit, dans l'expression de $\vec{E}_{\text{int}}$ de **III.1.4**, de remplacer ε_0 par ε_{ext} .

De plus, dans le métal, les électrons liés participent aussi à la réponse optique ; leur contribution est décrite par un terme χ_b (réel positif) dans l'expression de la susceptibilité, qui s'ajoute à χ_{met} .

III.3.1. En effectuant les modifications demandées, expliciter $\varepsilon_{\text{met}} + 2\varepsilon_{\text{ext}}$ en séparant partie réelle et partie imaginaire. Simplifier en supposant $\gamma \ll \omega_p, \omega$.

III.3.2. Montrer que $|\vec{E}_{\text{int}}|$ présente une résonance pour une pulsation ω_R dont on donnera l'expression en fonction de $\omega_p, \varepsilon_0, \varepsilon_{\text{ext}}$ et χ_b . On supposera $\partial\chi_b/\partial\omega \approx 0$ dans le domaine optique.

III.3.3. On s'intéresse à des nanoparticules d'argent pour lesquelles $\chi_b \simeq 4$, dispersées dans du verre d'indice de réfraction $n_{\text{ext}} = 1,5$. Pour l'argent, on prendra $N = 5,9 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Calculer ω_R et la longueur d'onde (dans le vide) associée λ_R .

De quelle couleur apparaîtra par transparence ce milieu de nanoparticules d'argent dispersées ?

III.3.4. Expérimentalement, on peut déterminer la longueur d'onde λ_R de la résonance à 0,1 nm près. Quel changement minimum de la permittivité diélectrique relative $\varepsilon_{\text{ext}}/\varepsilon_0$ du milieu environnant les nanoparticules peut-on détecter ?

* *

*