

76.0.3

SESSION DE 1997**concours externe
de recrutement de professeurs agrégés****section : sciences physiques****option : physique****épreuve C
problème de physique****Durée : 6 heures**

L'usage de calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable et alphanumérique - à fonctionnement autonome, non imprimante, est autorisé conformément à la circulaire n° 86-228 du 28 juillet 1986

Tout document est interdit.

Ce problème illustre diverses propriétés de films tensioactifs déposés à la surface libre de l'eau. Ces films sont composés de molécules dites amphiphiles, constituées de deux parties aux propriétés antagonistes : une partie hydrophile, polaire, et une partie hydrophobe, comprenant généralement une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées. À l'interface eau/air, ces molécules forment spontanément une monocouche structurée, la partie polaire étant en contact avec l'eau, la partie hydrophobe restant dans l'air. La figure 1, page 3, illustre schématiquement ce comportement.

Sauf indication contraire, les paramètres en caractères gras représentent des vecteurs, leur norme étant indiquée en caractères standard. Exemple : $\mathbf{X} = \|\mathbf{X}\|$.

On donne :

$$e \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad (\text{charge élémentaire});$$

$$\epsilon_0 \approx \frac{1}{36\pi} 10^{-9} \text{ SI} \quad (\text{permittivité du vide});$$

$$k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{constante de Boltzmann});$$

$$c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{vitesse de la lumière});$$

$$g \approx 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \quad (\text{accélération de la pesanteur}).$$

Les différentes parties du problème sont largement indépendantes entre elles.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

positiv
où S es

1. On
F =

a. I

b. A

c. C

c. C

c. C

P

2. On
de l
film

de l

a. E

b. C

c. E

γ

3. Dan
de l

a. I

c

b. J

l

E

PARTIE I. - ÉNERGIE ET TENSION DE SURFACE

À toute interface séparant deux milieux quelconques est associée une énergie libre F qui est toujours positive et qui dépend de la nature des deux milieux en contact. On note cette énergie sous la forme $F = Sf(T)$, où S est l'aire de contact entre les deux milieux, et f représente une énergie libre par unité de surface.

1. On considère d'abord le cas de l'interface eau/air en l'absence de film amphiphile. On peut écrire alors $F = F_0 = Sf_0(T)$, où $f_0(T)$ n'est fonction que de la température T .
 - a. Exprimer la différentielle de F_0 . Donner l'expression de l'entropie s_0 par unité de surface.
 - b. À température constante, montrer que l'interface exerce sur la paroi P , supposée plane, du récipient (fig. 1) une force par unité de longueur, ou tension de surface, dont on donnera la direction, le sens et la norme γ_0 en fonction de f_0 .
 - c. Quel est l'ordre de grandeur de γ_0 pour l'eau pure à température ambiante ?

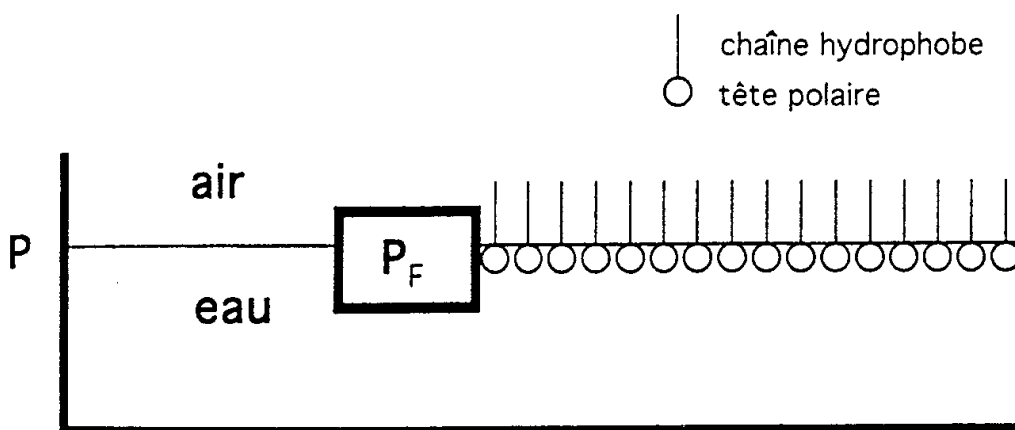


Figure 1

2. On dépose maintenant N molécules tensioactives insolubles sur la surface S . Ce film modifie l'énergie libre de l'interface à la température T , de sorte que $F(S, T) = F_0 + F_1$, où F_0 est l'énergie libre de l'interface sans film définie au 1. et $F_1 = Sf_1(T, \sigma)$ représente la contribution spécifique du film tensioactif, qui dépend de la densité surfacique $\sigma = \frac{N}{S}$ de molécules.
 - a. Exprimer la différentielle de F_1 , pour N fixé, et l'entropie s_1 par unité de surface associée au film.
 - b. On appelle pression de surface le paramètre $\Omega = -\left(\frac{\partial F_1}{\partial S}\right)_T$. Écrire la relation entre Ω et f_1 .
 - c. En présence du film, calculer la tension de surface γ en fonction de f_0 et f_1 . Exprimer la relation entre γ , γ_0 et Ω .
3. Dans une cuve, une barrière flottante P_F sépare deux compartiments, l'un contenant de l'eau pure, l'autre de l'eau sur laquelle on a déposé un film amphiphile (fig. 1).
 - a. Donner la direction et la norme de la force résultante R_T par unité de longueur qui s'exerce sur la barrière, due aux interfaces liquides.
 - b. Justifier la dénomination « pression de surface » utilisée pour Ω . Quel doit être le signe de Ω pour que le film soit stable ? Dans des conditions d'équilibre stable, entre quelles limites extrêmes la pression Ω peut-elle varier ?

4. On considère une interface courbe, cylindrique, c'est-à-dire pour laquelle l'un des deux rayons de courbure principaux est infini.

Si γ est la tension de surface, montrer que la différence de pression Δp de part et d'autre de l'interface est donnée par la formule (dite de Laplace) :

$$\frac{\gamma}{R} = \Delta p$$

où R désigne le rayon de courbure local. Préciser le signe relatif de la courbure et de Δp .

5. On s'intéresse maintenant aux conditions précises de raccordement de l'interface liquide près d'une paroi P . On note respectivement γ , γ_a et γ_s les tensions de surface liquide/air, air/paroi, liquide/paroi.

Déterminer en fonction de ces trois paramètres l'angle de raccordement θ_c du ménisque avec la paroi (fig. 2). Discuter les différents cas possibles. Que se passe-t-il si $|\gamma_a - \gamma_s| > \gamma$?

6. Soit ρ la masse volumique de l'eau, et z la coordonnée verticale comptée à partir du niveau d'eau loin de la paroi (fig. 2). On néglige la masse volumique de l'air.

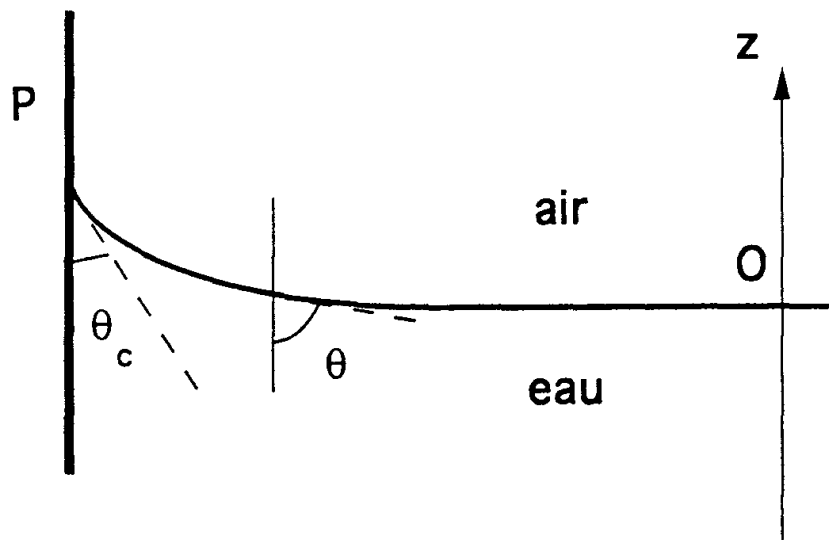


Figure 2

Établir l'équation suivante, qui donne la forme du ménisque près de la paroi :

$$\frac{1}{2} \rho g z^2 + \gamma \sin \theta = C$$

où θ représente l'angle entre l'axe Oz et la tangente à l'interface, et C est une constante dont on donnera la valeur.

7. En reprenant la situation décrite à la question 3., refaire le bilan des composantes horizontales des forces qui s'exercent sur la barrière P_F , en tenant compte des conditions de raccordement de part et d'autre. Quelle est la force résultante par unité de longueur R_T s'exerçant sur P_F ? Conclusion.
8. Pour mesurer la tension de surface en présence du film, on utilise une lame mince de hauteur H , de largeur l , d'épaisseur $e \ll l$, de masse volumique ρ_1 , plongée verticalement jusqu'à la hauteur h dans l'eau (fig. 3). La surface de la lame est traitée de façon à ce que l'angle de contact du liquide soit toujours $\theta_c = 0^\circ$, le film mouillant les deux côtés de la lame de la même façon. La lame est suspendue par un fil de masse négligeable en un point M .

Calculer la force résultante T qui s'exerce en M , en fonction de γ , ρ , ρ_1 , g , et des paramètres géométriques de la lame.

9. Le point M est en fait situé à l'extrémité d'une tige horizontale de longueur L, elle-même solidaire du cadre mobile C d'un galvanomètre électrodynamique (fig. 3). Le cadre se compose de N spires rectangulaires, de surface Σ , qui peuvent tourner librement autour d'un axe $y'y$ horizontal. Par le plan du cadre passe un champ magnétique uniforme et constant \mathbf{B} , orthogonal à $y'y$ et horizontal.
- Calculer l'intensité I du courant qui doit traverser le cadre de façon à maintenir l'équilibre de la lame. Préciser sur un dessin le sens de \vec{I} . Montrer que les variations de I sont proportionnelles aux variations de Ω . Calculer $\frac{dI}{d\Omega}$.
 - On équilibre le système mécanique de sorte qu'aucun courant ne traverse le galvanomètre lorsque $\gamma = \gamma_0$. On souhaite utiliser l'échelle entière du galvanomètre, soit 1 mA, lorsque γ varie de γ_0 à 0. Calculer la longueur de la tige L correspondante. On donne : $N = 200$, $B = 0,5 \text{ T}$, $\Sigma = 1 \text{ cm}^2$, $l = 3 \text{ mm}$, $\gamma_0 = 72 \text{ mN/m}$.
 - Quelle est la sensibilité de l'appareil en tension de surface, sachant que la variation minimale d'intensité mesurable est $1 \mu\text{A}$?

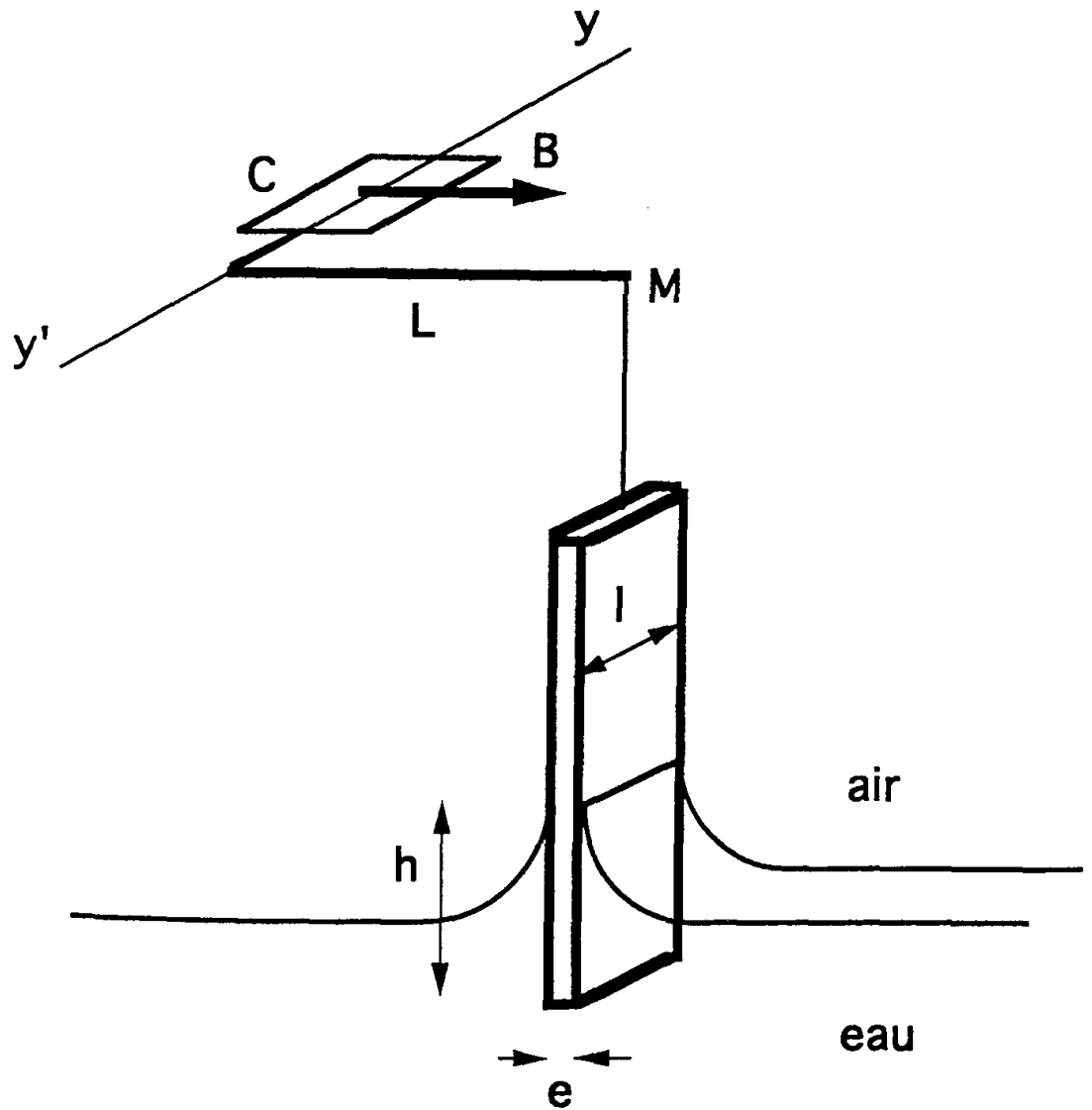


Figure 3

PARTIE II. - TRANSITIONS DE PHASE DANS UN FILM TENSIOACTIF

À l'équilibre, à la température T , on suppose que l'équation d'état qui relie la pression de surface Ω exercée par le film et l'aire par molécule $A = \frac{1}{\sigma} = \frac{S}{N}$ est de la forme :

$$\left(\Omega + \frac{A_0 k_B T_0}{A^2} \right) (A - A_0) = \beta k_B T.$$

Dans cette équation, T_0 est homogène à une température, et β est un coefficient numérique sans dimension.

1. Quelle est la signification physique de A_0 ? Quel est son ordre de grandeur?
2. a. Montrer qu'il existe un point (Ω_c, A_c, T_c) pour lequel $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_T$ et $\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial A^2} \right)_T$ s'annulent simultanément.
Calculer Ω_c, A_c et T_c en fonction de A_0, T_0 et β .
b. Tracer l'allure des courbes $\Omega(A)$ à différentes températures (isothermes de surface).
c. Sans calcul, montrer que pour $T < T_c$ une partie de l'isotherme $\Omega(A)$ n'a pas de réalité physique. Comment décrire l'état du film dans cette région? Quelle est la signification physique de T_c ?
3. Pour un film monophasé, définir l'enthalpie libre $G_f(T, \Omega)$ et le potentiel chimique par molécule $\mu(T, \Omega)$ associé au film, en fonction de f_1, Ω, A, N . Exprimer la différentielle de μ .

4. On suppose que, à une pression Ω et une température T données, le film présente deux phases, indicées 1 et 2, caractérisées chacune par leur aire par molécule A_i et leur potentiel chimique μ_i ($i = 1, 2$).
a. Quelle condition vérifient μ_1 et μ_2 lorsque les deux phases sont à l'équilibre?
b. On se place dans un état initial où seule la phase 1 est présente. Par une compression rapide, la pression du film est modifiée instantanément de la pression d'équilibre Ω à la pression $\Omega' = \Omega + \Delta\Omega$ ($0 < \Delta\Omega \ll \Omega$). La température T reste constante. Exprimer la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$ entre les deux phases à la pression Ω' . Si $A_2 < A_1$, ce que l'on supposera dans la suite, montrer que la phase 2 peut nucléer et croître aux dépens de la phase 1.
c. Montrer que la germination d'un petit îlot circulaire de phase 2 à partir de la phase 1 s'accompagne d'une variation d'enthalpie libre ΔG_c :

$$\Delta G_c = \pi R^2 \frac{A_2 - A_1}{A_2} \Delta\Omega$$

où R représente le rayon de l'îlot.

5. D'autre part, la création d'une ligne de séparation de longueur L entre les phases 1 et 2 a un coût énergétique ΔG_l , que l'on peut écrire $\Delta G_l = \lambda L$, où λ représente une énergie libre par unité de longueur, ou tension de ligne.

Étudier et tracer en fonction de R les variations du coût énergétique total ΔG associé à la création de l'îlot. Pour quelle valeur R^* de R ce coût est-il extrême, et quel est la valeur ΔG^* de cet extremum?

6. $\Delta\Omega$ étant fixé, le nombre n d'îlots nucléés par unité de temps et par unité de surface se met sous la forme :

$$n(\Delta\Omega) = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right).$$

Dans cette expression on suppose que K est une constante indépendante de $\Delta\Omega$.

a. Comment procéderiez-vous pour déterminer graphiquement λ à partir de plusieurs mesures de n à différents $\Delta\Omega$?

b. Les résultats de quatre mesures sont les suivants :

$n = 1 \text{ îlot} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	pour $\Delta\Omega = 2,8 \text{ mN/m}$
$n = 5,5 \text{ îlots} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	pour $\Delta\Omega = 3,2 \text{ mN/m}$
$n = 55 \text{ îlots} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	pour $\Delta\Omega = 4,0 \text{ mN/m}$
$n = 130 \text{ îlots} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	pour $\Delta\Omega = 4,3 \text{ mN/m}$

On donne en outre $A_1 = 85 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, $A_2 = 35 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ et $T = 293 \text{ K}$. Déterminer la tension de ligne λ . Évaluer l'énergie associée à une portion d'interface de dimension moléculaire. Ce résultat vous paraît-il raisonnable ?

SIOACTIF

pression de surface Ω

coefficient numérique sans

interviennent simultanément.

surface).

pas de réalité physique.
physique de T_c ?

par molécule $\mu(T, \Omega)$

deux phases, indicées 1
 μ_i ($i = 1, 2$).

pression rapide, la pression
pression $\Omega' = \Omega + \Delta\Omega$
de potentiel chimique
supposera dans la suite,

1 s'accompagne d'une

phases 1 et 2 a un coût
par unité de longueur, ou

é à la création de l'îlot.
extremum ?

PARTIE III. - INTERACTIONS DIPOLAIRES ÉLECTRIQUES

Dans cette partie, on étudie l'influence sur la structure du film des interactions entre les dipôles électriques portés par les molécules tensioactives. On suppose que la tête polaire de chaque molécule porte un dipôle permanent vertical. Chaque dipôle est environné par le milieu aqueux, de permittivité relative ϵ_r . On modélisera cette assemblée de dipôles par une double couche de charges libres, de densité surfacique $+e\sigma$ et $-e\sigma$, distantes de a .

On rappelle l'expression de l'énergie libre électrostatique U d'un ensemble de charges en interaction :

$$U = \frac{1}{2} \int \rho V d^3r, \text{ où } V \text{ est le potentiel électrostatique et } \rho \text{ la densité de charges libres.}$$

On indique également qu'une fonction créneau périodique $f(x)$, définie sur une période L par :

$$f(x) = f_0 - \Delta f \text{ pour } -\frac{L}{2} < x < 0 \quad \text{et} \quad f(x) = f_0 + \Delta f \text{ pour } 0 < x < \frac{L}{2}$$

peut se décomposer en série de Fourier :

$$f(x) = f_0 + \sum_n \frac{4\Delta f}{n\pi} \sin\left(\frac{2\pi nx}{L}\right),$$

la sommation étant étendue à tous les entiers n positifs impairs.

1. Dans un premier temps, on considère une couche unique de charges libres, positives, située dans le plan xOy à l'altitude $z = 0$, à l'interface entre l'eau (de permittivité $\epsilon_r \epsilon_0$) et l'air (de permittivité ϵ_0 égale à celle du vide). La densité surfacique de charge est constante, égale à $+e\sigma_0$.

- a. Donner les relations de passage des champs électriques E_+ et E_- et des potentiels V_+ et V_- respectivement au-dessus ($z = 0^+$) et en dessous ($z = 0^-$) de l'interface.
- b. Écrire la forme du potentiel dans tout l'espace en fonction de E_+ , supposé vertical.

2. On place sous la première couche de charges une seconde couche, négative, de densité $-e\sigma_0$, dans l'eau à l'altitude $z = -a$.

- a. Exprimer de la même façon les champs électriques E_+ , E_n et E_- et les potentiels V_+ , V_n et V_- dans chaque région de l'espace (respectivement $z > 0$, $-a < z < 0$ et $z < -a$). On fera l'hypothèse que le champ est nul loin de la couche dipolaire.
- b. Calculer l'énergie libre électrostatique par unité de surface f_e associée à la couche dipolaire. On exprimera f_e en fonction de a et de la densité dipolaire surfacique P .

3. Les densités de charge $+e\sigma_0$ et $-e\sigma_0$ sont maintenant modulées de façon identique dans la direction x du plan de l'interface, de sorte que l'on peut écrire :

$$e\sigma(x, z = 0) = e[\sigma_0 + \sigma_1 \sin(kx)] \quad \text{et} \quad -e\sigma(x, z = -a) = -e[\sigma_0 + \sigma_1 \sin(kx)].$$

On cherche des solutions pour le potentiel électrique de la forme $V(x, z) = V_0(z) + V_1(z) \sin(kx)$.

Écrire l'équation différentielle que vérifie V_1 , et donner la forme générale de V_1 dans chaque région de l'espace $z > 0$, $-a < z < 0$ et $z < -a$. Quelles solutions peut-on éliminer et pourquoi ?

4. En utilisant les relations de passage pour V et E , exprimer $V(x, z)$ dans chaque région de l'espace, en fonction de e , σ_0 , σ_1 , k , a , ϵ_0 et ϵ_r .

5. Calculer l'énergie libre électrostatique moyenne $\langle f_e \rangle$ par unité de surface associée à la distribution de charge ainsi définie. On mettra cette énergie sous la forme :

$$\langle f_e \rangle = \beta_0 \frac{P_0^2}{a\epsilon_0} + \frac{P_1^2}{a\epsilon_0} \frac{1}{ka} (\beta_1 + \beta_2 \exp(-ka)) (1 - \exp(-ka))$$

dans laquelle P_0 et P_1 désignent les densités dipolaires surfaciques respectivement associées aux distributions de charge $e\sigma_0$ et $e\sigma_1$, et β_0 , β_1 et β_2 sont des coefficients que l'on calculera.

6. On considère maintenant un film présentant à l'équilibre deux phases de densités différentes. Dans chaque phase A et B, la densité de dipôles est homogène. Elle est modélisée, comme ci-dessus, par deux couches de charges distantes de a et de densité respective $\pm e\sigma_A$ et $\pm e\sigma_B$ ($0 < e\sigma_A < e\sigma_B$). On cherche à déterminer la configuration la plus stable des domaines de phases A et B dans le plan du film. On fait l'hypothèse simplificatrice que ces domaines sont des bandes infinies parallèles de même largeur $\frac{L}{2}$, induisant dans la direction x du plan une structure périodique, de période L que l'on veut calculer.
- Écrire la densité dipolaire surfacique $P(x)$ sous forme d'une série de Fourier, dont on calculera les coefficients P_n .
 - Montrer que les contributions à l'énergie libre électrostatique moyenne $\langle f_e \rangle$ des différentes composantes de Fourier sont indépendantes entre elles.
 - Écrire la densité surfacique d'énergie libre moyenne $\langle f_e \rangle$ sous forme d'une sommation faisant intervenir les coefficients P_n .
7. Pour calculer cette somme, on se placera dans l'hypothèse $\frac{a}{L} \ll 1$, et on approximera la somme par une intégrale dont on précisera les bornes. En se limitant au comportement asymptotique de la fonction à intégrer, montrer que :

$$\langle f_e \rangle = \frac{\beta_0 P_0^2}{a\epsilon_0} + \frac{P_1^2}{2a\epsilon_0} \left[\beta_1 + \beta_2 + \frac{\beta_1 + 3\beta_2}{2} \frac{2\pi a}{L} \ln \left(\frac{2\pi a}{L} \right) \right].$$

8. Calculer, en fonction de L et de la tension de ligne λ entre les deux phases A et B, l'énergie libre moyenne $\langle f_l \rangle$ par unité de surface associée aux frontières entre les domaines.
- Exprimer la densité surfacique totale d'énergie libre moyenne $\langle f \rangle$ pour la configuration ci-dessus. Quels en sont les comportements asymptotiques quand $L \rightarrow 0$ et $L \rightarrow \infty$? Tracer l'allure de ses variations en fonction de L .
 - Déterminer la valeur L_m de L pour la configuration la plus stable.
 - Application numérique : calculer L_m pour $\epsilon_r = 80$, $a = 5 \text{ \AA}$, $\lambda = 10^{-12} \text{ J/m}$,
 $\sigma_A = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ molécules/m}^2$, $\sigma_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ molécules/m}^2$.

PARTIE IV. - DIFFRACTION DE RAYONS X
PAR UNE MONOCOUCHE À L'ÉTAT CRISTALLISÉ

Dans certaines conditions (basse température, pression de surface élevée), une monocouche amphiphile présente une phase cristallisée, dans laquelle chaque molécule i occupe un nœud M_i d'un réseau bidimensionnel. Ce réseau est défini par deux vecteurs \mathbf{G} et \mathbf{H} dans le plan xOy : $\mathbf{OM}_i = m_i\mathbf{G} + n_i\mathbf{H}$, avec n_i et m_i entiers. On souhaite étudier par diffraction de rayons X la structure de ce cristal.

1. En quoi le rayonnement X est-il bien adapté à cette étude ?
2. Dans un premier temps, on considère chaque molécule comme une particule ponctuelle diffusant le rayonnement dans toutes les directions de l'espace. Cette diffusion a lieu sans changement de fréquence ni de phase. On irradie le cristal supposé parfait par un faisceau incident de rayons X, de longueur d'onde λ_0 , ayant la structure d'une onde plane, que l'on décrit en représentation complexe par $A(\mathbf{r}, t) = A_1 \exp i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)$. Le faisceau est à incidence rasante, c'est-à-dire que \mathbf{k}_1 est parallèle au plan horizontal xOy de la monocouche. En direction d'un point d'observation situé très loin du cristal dans la direction \mathbf{k}_2 , chaque molécule émet une onde diffusée $A_i(\mathbf{r}, t) = A_2 \exp i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_i)$.
 - a. Calculer ϕ_i en fonction de \mathbf{OM}_i et du vecteur d'onde transféré $\mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.
 - b. Exprimer sous forme d'une somme l'amplitude complexe de l'onde diffractée dans la direction \mathbf{k}_2 .
3. On note respectivement \mathbf{q}_\parallel et \mathbf{q}_\perp les projections de \mathbf{q} dans le plan xOy du réseau, et le long de l'axe Oz orthogonal à xOy .
 - a. Exprimer $\|\mathbf{q}_\perp\|$ uniquement à l'aide de \mathbf{k}_1 et \mathbf{q} .
 - b. Quelle condition vérifie \mathbf{q}_\parallel lorsque l'amplitude diffractée est maximale ?
 - c. Montrer que les directions d'intensité maximale diffractée sont symétriques deux à deux par rapport au plan xOy .
4. On suppose que le réseau étudié est rectangulaire, c'est-à-dire que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{H} = 0$. On note $\|\mathbf{G}\| = a$, $\|\mathbf{H}\| = b$ ($a > b$).
 - a. Pour un maximum d'intensité diffractée, donner l'expression de \mathbf{q}_\parallel en fonction de \mathbf{G} et \mathbf{H} .
 - b. Quelle condition la longueur λ_0 du rayonnement doit-elle satisfaire pour que l'on observe au moins un maximum de diffraction ? Interpréter physiquement le résultat.
 - c. On donne $\lambda_0 = 1,49 \text{ \AA}$. On détecte les maxima d'intensité diffractée dans le plan xOy ($\mathbf{q}_\perp = \mathbf{0}$), dans la direction θ définie par $\theta = (\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$. Les trois premiers maxima sont tels que $\theta_1 = 16,5^\circ$, $\theta_2 = 18,6^\circ$ et $\theta_3 = 25,0^\circ$. Calculer numériquement les paramètres du réseau a et b .
5. En réalité, les molécules ne peuvent pas être considérées comme ponctuelles, à cause de la présence des chaînes hydrocarbonées. Chaque molécule est modélisée par un segment rigide M_iN_i , de longueur e , dont tous les points diffusent le rayonnement de la même façon, dans la direction repérée par $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$. Les segments M_iN_i sont tous parallèles, et leur orientation commune dans l'espace est repérée par les angles $\psi = (Oz, M_iN_i)$ et $\eta = (\mathbf{q}_\parallel, M_iN_i)$ (fig. 4).

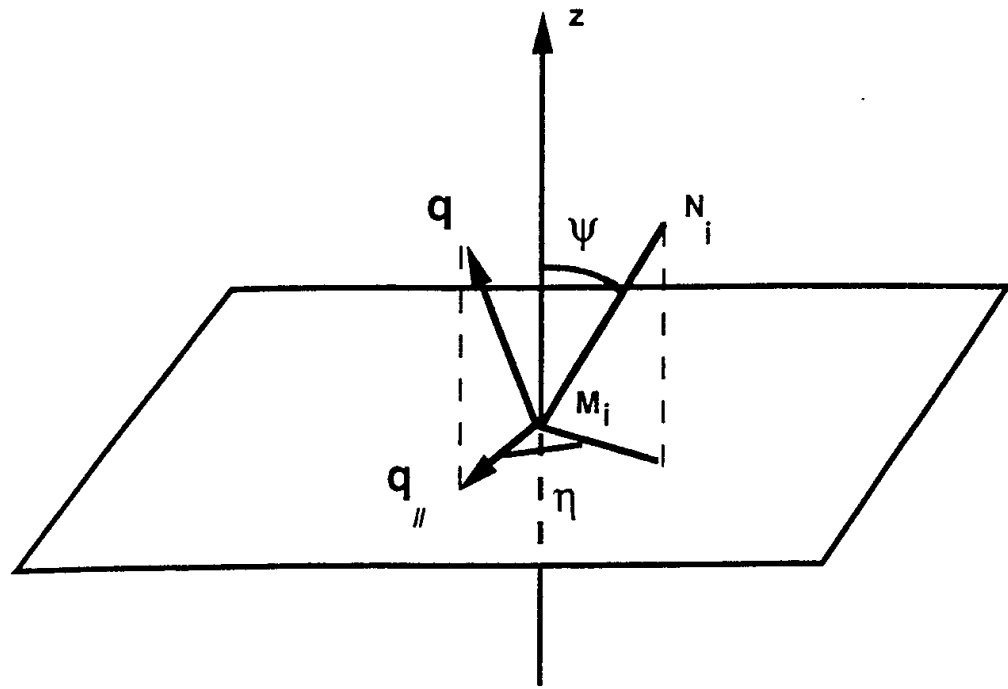


Figure 4

- a. Exprimer en fonction de q_{\parallel} , q_{\perp} , ψ et η l'amplitude diffractée dans la direction k_2 par une seule molécule, isolée du réseau.
- b. Montrer que l'intensité diffractée correspondante I se met sous la forme :

$$I(W) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{We}{2}\right)}{\left(\frac{We}{2}\right)^2}, \quad \text{avec } W = q_{\parallel} \sin(\psi) \cos(\eta) + q_{\perp} \cos(\psi).$$

6. On considère à nouveau le réseau rectangulaire de la question IV.4., maintenant constitué de molécules modélisées comme ci-dessus.
 - a. Montrer simplement que l'intensité totale diffractée est le produit de la fonction $I(W)$ par l'intensité diffractée par le réseau de molécules ponctuelles.
 - b. On suppose qu'on observe un maximum principal d'intensité diffractée dans une direction d'observation définie par le couple $(q_{\parallel}, q_{\perp})$. Dans ce cas, écrire les conditions auxquelles satisfont q_{\parallel} et q_{\perp} .
 - c. Comment varie cette intensité diffractée en fonction de q_{\perp} , en admettant que q_{\parallel} reste constant ? En déduire une méthode pour mesurer l'épaisseur du film.
7. a. On suppose que G et $M_i N_i$ sont colinéaires, et on se place au voisinage du premier maximum de diffraction du réseau (plus petit vecteur q_{\parallel} colinéaire à G). Dans la direction d'intensité maximale, on mesure $q_{\perp}/q_{\parallel} = 0,40$. Calculer au signe près l'angle d'inclinaison ψ des segments par rapport à la verticale.
 - b. La largeur de la tache centrale de diffraction dans la direction Oz (distance entre deux minima symétriques) est $\Delta q_{\perp} = 0,62 \text{ \AA}^{-1}$. Calculer la longueur e du segment modélisant la molécule.

PARTIE V. - ORDRE DANS UNE MONOCOUCHE DICHROÏQUE

Dans cette partie, on considère une monocouche composée de molécules absorbant de façon anisotrope le rayonnement visible. On s'intéresse à la relation entre l'ordre de la monocouche et la répartition en intensité de la lumière réfléchie par celle-ci.

1. On considère d'abord la réflexion d'une onde monochromatique plane, polarisée rectilignement, sur une surface métallique parfaite, le métal occupant tout le demi-espace $z < 0$. Le champ incident $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^0 \exp i(-kz - \omega t)$ se propage dans le vide, dans la direction des z négatifs, et intercepte la surface sous incidence normale. On définit un trièdre direct $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ tel que $\mathbf{E}_i^0 = E_i^0 \mathbf{e}_x$.

a. Écrire les équations de passage du champ électrique à l'interface. Donner l'expression des ondes réfléchies et transmises.

b. Relier l'onde réfléchie $\mathbf{E}_r = \mathbf{E}_r^0 \exp i(kz - \omega t)$ à la densité \mathbf{j} de courant surfacique, et démontrer la relation :

$$\mathbf{E}_r(z=0) = -\frac{1}{2c\epsilon_0} \frac{\partial \mathbf{P}_r}{\partial t},$$

dans laquelle \mathbf{P}_r désigne la densité surfacique instantanée de dipôles équivalents induits à la surface du métal.

2. On admet dans la suite du problème que la formule établie au 1. est généralisable au cas d'une surface non métallique, c'est-à-dire qu'elle exprime l'amplitude \mathbf{E}_p^0 du champ de l'onde rayonnée par une densité dipolaire surfacique \mathbf{P}_r parallèle à la direction de \mathbf{E}_p^0 . On considère maintenant que l'onde $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^0 \exp i(-kz - \omega t)$ éclaire sous incidence normale une monocouche de molécules, de densité surfacique σ . Chaque molécule possède une susceptibilité complexe $\alpha = \alpha_r + i\alpha_i$ (α_r et α_i réels), définie par : $\mathbf{p}_r = \epsilon_0 \alpha \mathbf{E}$, où \mathbf{p}_r désigne le dipôle moléculaire induit par le champ électrique local \mathbf{E} (on confondra champ local et champ macroscopique dans le plan de la monocouche).

a. Quelle est l'unité de α ? En déduire une estimation de son ordre de grandeur.

b. Que représente physiquement α_i ?

c. Calculer en fonction de \mathbf{E} les champs électriques des ondes rayonnées par la monocouche dans les demi-espaces $z > 0$ et $z < 0$. Montrer que les coefficients de réflexion R_m et de transmission T_m en amplitude pour l'onde incidente \mathbf{E}_i sont donnés par :

$$R_m = \frac{iA}{1 - iA} \quad \text{et} \quad T_m = \frac{1}{1 - iA} \quad \text{avec} \quad A = \frac{k\sigma\alpha}{2}.$$

3. La monocouche est déposée à la surface de l'eau (milieu d'indice n), et on suppose pour simplifier que les dipôles moléculaires induits sont localisés au niveau des chaînes hydrophobes, à une distance d au-dessus du dioptre eau/air, négligeable devant la longueur d'onde du rayonnement incident. Comme au 1., l'onde incidente $\mathbf{E}_i = E_i^0 \mathbf{e}_x \exp i(-kz - \omega t)$ se propage dans la direction des z négatifs.

a. Écrire les relations de passage des champs électrique et magnétique à la traversée du dioptre eau/air.

b. Calculer les coefficients de réflexion R et de transmission T du champ électrique pour l'ensemble monocouche + dioptre.

4.

a. Montrer que, en général, il est légitime de développer l'expression de R et T pour α « petit » (on précisera le sens de cette approximation).

b. Donner alors l'expression de R et T à l'ordre le plus bas faisant intervenir α . On se placera dans cette approximation dans la suite du problème.

c. Calculer à ce même ordre les intensités réfléchies I_r et transmises I_t par la monocouche, en fonction de l'intensité incidente I_0 . Commenter le bilan énergétique. Quel est le signe de α_i ?

5. On a supposé jusqu'à présent que la susceptibilité α était un scalaire. En réalité chaque molécule présente une susceptibilité anisotrope dans le plan de la monocouche. Il existe un système de coordonnées (OX, OY) lié à la molécule, dans lequel on peut exprimer α sous forme d'une matrice :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_x = \alpha_1 + i\alpha_2 & 0 \\ 0 & \alpha_y = \alpha_3 \end{bmatrix}$$

Les coefficients α_1, α_2 et α_3 sont réels (on a fait l'hypothèse que α n'a de partie imaginaire que suivant l'axe OX).

- a. Pourquoi peut-on dire que la monocouche présente du dichroïsme ?
- b. On suppose que la monocouche est ordonnée de sorte que les axes OX et OY sont communs à toutes les molécules. Le champ incident \mathbf{E}_i de l'onde polarisée rectilignement présente un angle Φ avec la direction OX. Calculer les champs $\mathbf{E}_{r\parallel}$ et $\mathbf{E}_{r\perp}$ réfléchis respectivement selon les directions parallèle et orthogonale à \mathbf{E}_i .

- 6.
- a. Montrer que l'état de polarisation de l'onde réfléchie est modifié par rapport à l'onde incidente, d'une façon que l'on précisera.
- b. À l'ordre le plus bas faisant intervenir les coefficients α_1, α_2 et α_3 , et en supposant α_1 et α_3 petits devant α_2 , montrer que la polarisation de l'onde réfléchie reste rectiligne. Calculer alors en fonction de Φ l'angle θ entre les polarisations incidente et réfléchie. Tracer les variations de θ en fonction de Φ . Comment peut-on procéder expérimentalement pour repérer la direction OX d'absorption du rayonnement dans la monocouche, cette direction étant a priori inconnue mais supposée commune à l'ensemble des molécules ?
- c. La longueur d'onde du rayonnement incident est $\lambda_i = 480 \text{ nm}$. On donne $n = 1,33$, A (aire par molécule) = 55 \AA^2 , $\alpha_2 = 10^{-27} \text{ m}^3$. Calculer l'angle de rotation maximal de la polarisation θ_M . L'approximation « α petit » est-elle justifiée ?