

Agrégation externe de sciences physiques,
option physique, session 2005
Épreuve C : problème de physique
— Forces de Van der Waals —

Solution proposée par :
Tristan Baumberger
Université Denis Diderot (Paris 7)
tristan@gps.jussieu.fr

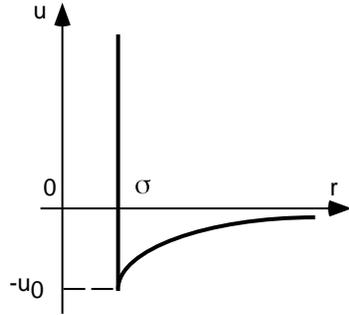
I. Lien avec l'équation d'état de Van der Waals.

I.1.

$$\vec{f}(r) = -\overrightarrow{\text{grad}} u = -6 \frac{C_{\text{VdW}}}{r^7} \vec{e}_r$$

Il s'agit bien de forces attractives.

I.2. La répulsion est due à l'exclusion (de Pauli) lors du recouvrement des orbitales électroniques : $\sigma \simeq$ diamètre atomique \simeq qq Å. Ici les nuages électroniques sont totalement impénétrables, d'où l'appellation "sphères dures".



I.3.a.

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = - \frac{\partial F_{GP}}{\partial V} + B \frac{N^2}{V^2} k_B T = \frac{N}{V} k_B T \left[1 + B \frac{N}{V} \right]$$

I.3.b. L'équation de Van der Waals devient pour $v \gg b$:

$$P = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \frac{k_B T}{v} [1 + b/v + o(b/v)^2] - \frac{a}{v^2} \simeq \frac{k_B T}{v} \left[1 + (b - \frac{a}{k_B T})/v \right]$$

→ à l'ordre le plus bas en b/v les deux équations sont compatibles si :

$$B(T) = b - \frac{a}{k_B T}$$

I.3.c. Par ailleurs :

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^\sigma dr 4\pi r^2 + \frac{1}{2} \int_\sigma^{+\infty} dr 4\pi r^2 (1 - e^{-u(r)/k_B T})$$

Comme $u(r > \sigma) < u_0 \ll k_B T$, la seconde intégrale devient

$$- \int_\sigma^{+\infty} dr \frac{4\pi C}{k_B T} r^{-4}$$

et en définitive :

$$B(T) \simeq \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[1 - \frac{u_0}{k_B T} \right] \Rightarrow \begin{cases} b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \\ a = \frac{2}{3} \pi \frac{C}{\sigma^3} \end{cases} \Rightarrow C = \frac{9ab}{4\pi^2}$$

I.3.d. L'équation de Van der Waals pour une mole occupant le volume $v_{mol} = \mathcal{N}_A v$ est :

$$\left(P + \frac{a_{mol}}{v_{mol}^2} \right) (v_{mol} - b_{mol}) = RT$$

avec $a_{mol} = a\mathcal{N}_A^2$; $b_{mol} = b\mathcal{N}_A$ et $R = \mathcal{N}_A k_B$

A.N.

$$\text{Pour Ne : } \begin{cases} \sigma = 2,38 \times 10^{-10} \text{ m} \\ C = 3,79 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6 \\ u_0 = 2,05 \times 10^{-21} \text{ J} = 1,28 \times 10^{-2} \text{ eV} \end{cases}$$

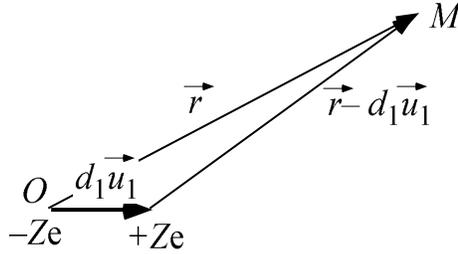
La condition $u_0 \ll k_B T$ est valide pour $T \gg 150 \text{ K}$.

$$\text{Pour HBr : } \begin{cases} \sigma = 3,26 \times 10^{-10} \text{ m} \\ C = 2,08 \times 10^{-77} \text{ J.m}^6 \\ u_0 = 1,68 \times 10^{-20} \text{ J} = 1,05 \times 10^{-1} \text{ eV} \end{cases}$$

On a $u_0 \ll k_B T$ pour $T \gg 1230 \text{ K}$.

II. Origines physiques des forces de Van der Waals

II.1.a. Particule neutre, charges $-Z_1 e$ et $+Z_1 e$ séparées de d_1 , *distance* microscopique.



II.1.b. $V_1(\vec{r}) = V_+(\|\vec{r} - d_1 \vec{u}_1\|) - V_+(\|\vec{r}\|)$ où

$$V_+(r) = +\frac{Z_1 e}{4\pi\epsilon_0 r}$$

potentiel électrostatique crée par $Z_1 e$. Un développement limité au premier ordre en d_1/r donne l'expression demandée.

II.1.c.

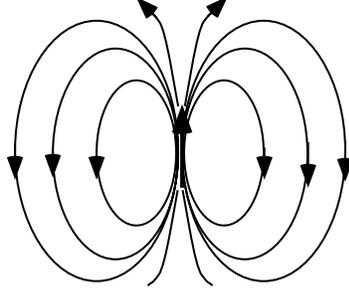
$$\|\vec{r} - d_1 \vec{u}_1\| - \|\vec{r}\| = r \left\{ 1 - 2d_1 \frac{\vec{u}_1 \cdot \vec{r}}{r^2} + o(d_1/r) \right\}^{1/2} - r \simeq -d_1 \frac{\vec{u}_1 \cdot \vec{r}}{r}$$

On a alors :

$$V_1(\vec{r}) \simeq +\frac{Z_1 e}{4\pi\epsilon_0} d_1 \vec{u}_1 \cdot \frac{\vec{r}}{r^3} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

II.1.d. $\vec{E}_1 = -\vec{\nabla}V_1$; en notant que $\vec{\nabla}(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) = \vec{\mu}_1$, on trouve l'expression demandée :

$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2} - \vec{\mu}_1 \right\}$$



II.1.e. Au premier ordre en d_2/r :

$$\mathcal{E}_{1,2} = -Z_2 e V_1(\vec{r}) + Z_2 e V_1(\vec{r} + d_2 \vec{u}_2) \simeq Z_2 e \vec{\nabla} V_1 \cdot (d_2 \vec{u}_2) = -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{E}_1$$

II.1.f. En utilisant l'expression compacte de \vec{E}_1 établie au II.1.d., on a :

$$\mathcal{E}_{1,2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \right\}$$

or :

$$\vec{\mu}_i = \mu_i \begin{vmatrix} \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \cos \theta_i \end{vmatrix}$$

avec $\mu_i = Z_i e d_i$. D'où :

$$\mathcal{E}_{1,2} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)]$$

Configurations particulières :

$(\rightarrow\rightarrow) \Rightarrow \theta_1 = \theta_2 = 0 \Rightarrow \mathcal{E}_{\rightarrow\rightarrow} = -2$ au facteur $\mu_1 \mu_2 / 4\pi\epsilon_0 r^3$ près. De même :

$$(\rightarrow\leftarrow) \Rightarrow \theta_1 = 0, \theta_2 = \pi \Rightarrow \mathcal{E}_{\rightarrow\leftarrow} = +2,$$

$$(\uparrow\uparrow) \Rightarrow \theta_1 = \theta_2 = \pi/2, \phi_1 = \phi_2 \Rightarrow \mathcal{E}_{\uparrow\uparrow} = +1$$

$$(\uparrow\downarrow) \Rightarrow \theta_1 = \theta_2 = \pi/2, \phi_1 = \phi_2 + \pi \Rightarrow \mathcal{E}_{\uparrow\downarrow} = -1$$

Les configurations de basses énergies (ici négatives) rapprochent bien les charges de signes opposés.

II.1.g. Tant $\mathcal{E}_{1,2} \sim 1/r^3$ que la dépendance angulaire sont incompatibles avec la définition d'une interaction de Van der Waals.

II.2.a. $\mathcal{O} = [0, \pi] \times [0, \pi] \times [0, 2\pi] \times [0, 2\pi]$

$d^2\Omega_1$ est l'angle solide élémentaire balayé par $\vec{\mu}_1$ d'où :

$$\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega = \int_{\mathcal{O}} d^2\Omega_1 \int_{\mathcal{O}} d^2\Omega_1 = (4\pi)^2$$

II.2.b. Le membre de droite est la fonction de partition (canonique) \mathcal{Z} associée aux degrés de liberté \mathcal{O} . $\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ est donc la contribution de ces degrés de liberté à l'énergie libre du système.

Le travail *minimal* à fournir doit l'être de façon *réversible* par l'opérateur extérieur. On a alors $dW = d\mathcal{F}$. Pour ce faire, l'opérateur maintient $\vec{\mu}_1$ en place et exerce une force \vec{f}_{op} sur $\vec{\mu}_2$. \vec{f}_{op} doit être opposée à la force (centrale) d'interaction $f_{1 \rightarrow 2} \vec{u}_r$ qu'exerce à l'équilibre thermodynamique, *i.e.* en moyenne, $\vec{\mu}_1$ sur $\vec{\mu}_2$. Or $dW = f_{op}.dr$ soit en définitive :

$$f_{1 \rightarrow 2} = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial r} \right|_T$$

II.2.c. Lorsque $r \rightarrow \infty$, $\mathcal{E}_{1,2}/k_B T \rightarrow 0$ et

$$e^{-\frac{\mathcal{F}_0}{k_B T}} = \int_{\mathcal{O}} d^4\Omega = (4\pi)^2 \Rightarrow \mathcal{F}_0 = -2k_B T \ln(4\pi)$$

contribution purement *entropique* à l'énergie libre (puisque'il n'y a plus d'énergie d'interaction dans cette limite).

NB. En notant $\langle \rangle$ la moyenne sur les degrés de liberté angulaires, on a alors :

$$e^{-\frac{\mathcal{F}_{dip}}{k_B T}} = \frac{\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega e^{-\frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T}}}{\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega} = \left\langle e^{-\frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T}} \right\rangle$$

II.2.d. En effectuant le développement limité suggéré, il vient :

$$e^{-\frac{\mathcal{F}_{dip}}{k_B T}} \simeq 1 - \left\langle \frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T} \right)^2 \right\rangle$$

Dans le cas présent, $\langle \mathcal{E}_{1,2} \rangle$ fait intervenir l'intégrale :

$$\int_{\mathcal{O}} d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \{ 2 \cos \theta_1 \sin \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_2 - \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \}$$

Cette intégrale est identiquement nulle car $\int_0^\pi \cos \theta_1 d\theta_1 = \int_0^{2\pi} \cos \phi_1 d\phi_1 = \int_0^{2\pi} \sin \phi_1 d\phi_1 = 0$. On a donc, au même degré d'approximation que précédemment :

$$\mathcal{F}_{dip} \simeq -\frac{k_B T}{2} \left\langle \left(\frac{\mathcal{E}_{1,2}}{k_B T} \right)^2 \right\rangle.$$

II.2.e. Ce terme est un peu lourd à calculer . . . cependant, il est immédiat de constater que comme $\mathcal{E}_{1,2} \sim 1/r^3$, on a bien $\mathcal{F}_{dip} \sim 1/r^6$, compatible avec une interaction de Van der Waals. Le calcul montre en outre qu'on a bien affaire à une interaction *attractive*. On a donc, pour deux particules identiques de moment dipolaire μ :

$$C_{\text{Keesom}} = \frac{1}{3k_B T} \left(\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

II.2.f. Pour Ne, non polaire : $\mathcal{F}_{dip} = 0$.

Pour HBr–HBr à 300 K, $C_{\text{Keesom}} = 2,7 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6$ (il est clair que l'eV.Å⁶ serait une unité mieux adaptée).

Par ailleurs, en faisant intervenir le diamètre de sphère dure σ de la particule calculé au I.3.d, on a : $|\mathcal{F}_{dip}(\sigma)/k_B T| = 6,4 \times 10^{-2}$. La condition d'interaction faible porte sur $|\mathcal{E}_{1,2}|$; les configurations les plus défavorables sont $\rightarrow\rightarrow$ et $\rightarrow\leftarrow$ (cf. II.1.f) pour lesquelles il est facile de voir que :

$$|\mathcal{E}_{1,2}(\sigma)|/k_B T = 2\sqrt{3|\mathcal{F}_{dip}(\sigma)/k_B T|} = 0,87$$

La dépendance en $1/r^3$ de $\mathcal{E}_{1,2}$ prédit $|\mathcal{E}_{1,2}(r)| < 0,1/k_B T$ pour $r > 2,1\sigma$ ce qui rend raisonnable l'approximation des "interactions faibles" ($|\mathcal{E}_{1,2}| \ll k_B T$) au delà de cette distance. En tout état de cause, cette condition est aisément vérifiée dans HBr gazeux à 300 K.

II.3.a. Partant d'un état d'équilibre intermédiaire caractérisé par $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2 = \alpha\epsilon_0\vec{E}_1$, un opérateur maintient le nuage électronique de $\{2\}$, *i.e.* fixe $\vec{\mu}_2$, et modifie de façon quasistatique $\vec{\mu}_1$ afin d'incrémenter de $d\vec{E}_1$ le champ électrique au niveau de $\{2\}$. Fixer $\vec{\mu}_2$ ne coûte rien puisque par définition les charges sont fixes ; en revanche, augmenter $\vec{\mu}_1$ à $\vec{\mu}_2$ fixé nécessite un travail dW qui n'est autre que l'incrément d'énergie libre $d\mathcal{E}_{1,2} = -\vec{\mu}_2 \cdot d\vec{E}_1$ soit :

$$dW = -\frac{1}{2}\alpha\epsilon_0 dE_1^2$$

Enfin, l'opérateur lache $\vec{\mu}_2$ et attend qu'il relaxe vers sa nouvelle valeur d'équilibre avant de recommencer la procédure élémentaire. Le travail total ainsi fourni *de façon réversible* à partir de l'état de référence où $\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{0}$ s'identifie donc à :

$$\mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} = -\frac{1}{2}\alpha\epsilon_0 \|\vec{E}_1\|^2$$

Si la particule $\{2\}$ est elle-même porteuse d'un dipôle permanent¹ $\vec{\mu}_2$, elle va à son tour polariser $\{1\}$.

¹Les dipôles induits se superposent aux dipôles permanents et on suppose bien sûr que les dipôles induits sont suffisamment faibles pour que dans les énergies d'interaction, ce soient les champs électrostatiques permanents qui interviennent.

Dans ces conditions et pour deux particules identiques ($\mu_1 = \mu_2 = \mu$) :

$$\mathcal{E}_{ind} = \mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} + \mathcal{E}_{2 \rightarrow 1}^{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{4\pi r^3} \right)^2 [1 + 3 \cos^2 \theta_1 + 1 + 3 \cos^2 \theta_2]$$

II.3.b. A l'instar du II.2. on définit \mathcal{F}_{ind} par :

$$\mathcal{F}_{ind} = -k_B T \ln \left[\frac{\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega \exp -\frac{\mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} + \mathcal{E}_{2 \rightarrow 1}^{ind}}{k_B T}}{\int_{\mathcal{O}} d^4\Omega} \right]$$

Par symétrie $\{1\} \rightarrow \{2\}$, et avec les notations du II.2.d. on a :

$$\mathcal{F}_{ind} \simeq 2 \langle \mathcal{E}_{1 \rightarrow 2}^{ind} \rangle = -\frac{\alpha}{\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{4\pi r^3} \right)^2 \langle 1 + 3 \cos^2 \theta \rangle$$

avec :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta}{\int_0^\pi d\theta \sin \theta} = \frac{1}{3}$$

Le premier ordre du développement est donc bien différent de zéro.

II.3.c. Tant la puissance de r que le signe de \mathcal{F}_{ind} nous indiquent que cette interaction est du type Van der Waals avec :

$$C_{Debye} = 2 \frac{\alpha}{\epsilon_0} \left(\frac{\mu}{4\pi} \right)^2$$

Pour Ne, $C_{Debye} = 0$; pour HBr : $C_{Debye} = 4,4 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6$.

Pour HBr : $|\mathcal{F}_{int}(\sigma)/k_B T| = 9 \times 10^{-2}$ à 300 K, ce qui justifie *a posteriori* l'approximation "interactions faibles", surtout en milieu dilué ($r \gg \sigma$).

II.4.a. En prenant garde au signe : $\vec{\mu}_i(t) = -Ze\vec{d}_i$

II.4.b. Le même déplacement du nuage serait obtenu en plongeant la particule dans un champ \vec{E} tel que $\vec{\mu} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}$. Le champ exercerait alors une force $-Ze\vec{E}$ sur le nuage ; la force de rappel exercée par le noyau est donc celle qui assurerait l'équilibre :

$$\vec{f}_{el} = +Ze\vec{E} = \frac{Ze}{\epsilon_0 \alpha} \vec{\mu} = -\frac{(Ze)^2}{\epsilon_0 \alpha} \vec{d}$$

C'est bien une force de rappel élastique de raideur :

$$\kappa = \frac{(Ze)^2}{\epsilon_0 \alpha}$$

II.4.c. $\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2}Zm (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2}\kappa (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2)$. Les équations de Newton correspondantes sont :

$$\begin{cases} Zm\ddot{x}_1 = -\kappa x_1 \\ Zm\ddot{y}_1 = -\kappa y_1 \\ Zm\ddot{z}_1 = -\kappa z_1 \end{cases}$$

Ce sont bien trois équations d'oscillateurs harmoniques indépendants, ce qui se traduit par le fait que $\mathcal{H}_1(x_1, y_1, z_1, \dot{x}_1, \dot{y}_1, \dot{z}_1)$ est quadratique, définie positive, sans termes croisés (sa matrice associée est diagonale à valeurs propres strictement positives).

Les trois oscillateurs ont en outre des pulsations propres identiques :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa}{Zm}}$$

II.4.d.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{int} &= -\vec{E}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left\{ 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} - \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \right\} \\ &= -\frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3z_1 z_2 - x_1 x_2 - y_1 y_2 - z_1 z_2] \\ &= \chi [x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2] \end{aligned}$$

avec :

$$\chi = \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

II.4.e. $\mathcal{H}_{1+2} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{int}$. Il s'agit toujours d'une forme quadratique mais, quand bien même montrerait-on qu'elle est définie positive, les termes non-diagonaux introduits par \mathcal{H}_{int} couplent les équations et $x_1(t), x_2(t), \dots$ ne correspondent pas à des oscillateurs indépendants.

II.4.f. On vérifie facilement que : $x_1^2 + x_2^2 = X_1^2 + X_2^2$ et $x_1 x_2 = (X_1^2 - X_2^2)/2$, etc. D'où :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{1+2} &= \frac{Zm}{2} [\dot{X}_1^2 + \dot{Y}_1^2 + \dot{Z}_1^2] + \frac{\kappa}{2} [X_1^2(1+\epsilon) + Y_1^2(1+\epsilon) + Z_1^2(1-2\epsilon)] \\ &+ \frac{Zm}{2} [\dot{X}_2^2 + \dot{Y}_2^2 + \dot{Z}_2^2] + \frac{\kappa}{2} [X_2^2(1-\epsilon) + Y_2^2(1-\epsilon) + Z_2^2(1+2\epsilon)] \end{aligned}$$

qui correspond à 6 oscillateurs harmoniques (pour $\epsilon < 1/2$ en fait) indépendants. Par exemple, le mode correspondant à $X_1 \neq 0$ et les autres variables identiquement nulles correspond aux oscillations en phase ($x_1(t) = x_2(t)$) des deux nuages suivant l'axe des x .

Une fois $\mathcal{H}_{1=2}$ mis sous cette forme on reconnaît immédiatement les pulsations propres associées :

$$\begin{cases} \omega_{X_1} = \omega_{Y_1} = \omega_0 \sqrt{1 + \epsilon} \\ \omega_{X_2} = \omega_{Y_2} = \omega_0 \sqrt{1 - \epsilon} \\ \omega_{Z_1} = \omega_0 \sqrt{1 - 2\epsilon} \\ \omega_{Z_2} = \omega_0 \sqrt{1 + 2\epsilon} \end{cases}$$

II.4.g. La condition $\epsilon < 1/2$, qui assure que ces dernières pulsations sont bien définies, est vérifiée en pratique car, si on définit r_0 par $(\alpha/4\pi) = r_0^3$, on vérifie que r_0 est une dimension atomique, $r_0 < \sigma/2$; on a alors :

$$\epsilon = \chi/\kappa = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{1}{r^3} \simeq \left(\frac{r_0}{r}\right)^3 \ll 1$$

dès que $r \gg r_0$ (milieu dilué). En fait, déjà pour $r = \sigma$ (phase condensée), on a $\epsilon < 1/8$.

II.4.h. Comme les 6 oscillateurs sont indépendants, leurs énergies s'ajoutent :

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_0 &= 6 \times \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = 3 \hbar \omega_0 \\ \mathcal{E}_0 + \Delta \mathcal{E}_0 &= 2 \times \frac{1}{2} \hbar \omega_0 [\sqrt{1 + \epsilon} + \sqrt{1 - \epsilon}] + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 [\sqrt{1 + 2\epsilon} + \sqrt{1 - 2\epsilon}] \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \left[2 \left(1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} \right) + 2 \left(1 - \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(1 + \epsilon - 4 \frac{\epsilon^2}{8} \right) + \left(1 - \epsilon - 4 \frac{\epsilon^2}{8} \right) + o(\epsilon^2) \right] \\ &= \hbar \omega_0 \left[3 - \frac{3}{4} \epsilon^2 + o(\epsilon^2) \right] \\ \Rightarrow \Delta \mathcal{E}_0 &\sim -\frac{3}{4} \hbar \omega_0 \epsilon^2 \end{aligned}$$

II.4.i. Comme $\epsilon \sim 1/r^3$, on obtient bien en définitive que $\Delta \mathcal{E}_0 \sim -C_{\text{London}}/r^6$ avec :

$$C_{\text{London}} = \frac{3}{4} \hbar \omega_0 \left[\frac{\alpha}{4\pi} \right]^2$$

$$\begin{aligned} \text{II.5.a. } C_{\text{London}}(\text{Ne-Ne}) &= 4 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6 ; \\ C_{\text{London}}(\text{HBr-HBr}) &= 182 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6 . \end{aligned}$$

II.5.b. Pour le Ne : $C_{\text{vdW}} = C_{\text{London}} = 4 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6$, en remarquable accord avec la valeur estimée à partir de l'équation de Van der Waals. Pour HBr : $C_{\text{vdW}} = C_{\text{Keesom}} + C_{\text{Debye}} + C_{\text{London}} = 189 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6$, là encore en très bon accord avec la valeur ($207 \times 10^{-79} \text{ J.m}^6$) trouvée au I.3.d.

II.5.c. Pour Ne, l'interaction de London est la seule source d'énergie de type Van der Waals. Pour HBr, elle y contribue pour 96 %. (NB. exceptionnellement, seulement 24 % pour l'eau, très polaire pour laquelle c'est Keelson qui domine).

II.6.a. En mécanique classique, l'état fondamental (à température nulle) du système isolé $\{1+2\}$ est d'énergie nulle ($\vec{\mu}_1 = \vec{\mu}_2 = \vec{0}$). Il n'y a pas d'interaction de London (NB. le calcul dans le cadre du modèle semi-classique du II.4. prédit une interaction non nulle même à $T = 0$).

II.6.b. En mécanique quantique, la mesure de μ donne une valeur aléatoire, de moyenne nulle mais de moyenne quadratique non-nulle. L'énergie d'interaction ne fait intervenir que des termes $\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$ et $(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})$, qui se moyennent à zéro si les fluctuations des dipôles sont indépendantes ($\langle \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \rangle = \langle \vec{\mu}_1 \rangle \cdot \langle \vec{\mu}_2 \rangle = 0$) ; la moyenne de l'énergie potentielle d'interaction serait donc nulle dans ce cas.

II.6.c. $\Delta t = 2r/c$.

L'hypothèse de London suppose que durant un aller-retour, μ_1 reste quasi-parallèle à son "propre" champ électrique réfléchi par la particule $\{2\}$, *i.e.* que $\Delta t \ll 2\pi/\omega_0$; autrement dit, que $r \ll \Lambda$ avec $\Lambda = \pi c/\omega_0 = \lambda_0/2$, typiquement 300–500 Å ($\lambda_0(\text{Ne}) = 573 \text{ \AA}$; $\lambda_0(\text{HBr}) = 1070 \text{ \AA}$; ces longueurs d'ondes sont dans l'UV).

Dans la limite non-retardée, le dipôle et son propre champ réfléchi sont parallèles, ce qui constitue bien la configuration énergétiquement la plus favorable. Au fur et à mesure que la séparation augmente, champ et dipôle se décorrèlent et on doit s'attendre à ce que l'interaction soit de moins en moins favorable.

II.6.d. En remplaçant dans l'expression de London $\hbar\omega_0$ par $hc/2\Lambda$ on obtient formellement :

$$u_{inst}(r) = -\frac{3}{8} \frac{hc}{\Lambda} \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{r^6}$$

Pour que dans la limite retardée la longueur "microscopique" Λ soit "oubliée", on doit avoir $\varphi(r/\Lambda) \sim \Lambda/r$ — à une constante multiplicative près — lorsque $r \gg \Lambda$. Dans ces conditions on doit avoir :

$$u_{ret} = -Cte \times hc \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{r^7}$$

II.6.e. En effet, suivant Casimir & Polder (calcul d'électrodynamique quantique qui sort largement du cadre de l'agrégation), on a bien $u_{ret} = -C'/r^n$ où C' est en accord avec l'expression précédente et où nécessairement $n = 7$ par souci d'homogénéité dimensionnelle. La constante du II.6.d. vaut

alors $Cte = 23/(8\pi^2) = 0,3$, de l'ordre de 1, ce qui conforte la signification physique de l'approche "en loi d'échelle" du II.6.d. En outre, les deux expressions limites (London et Casimir) sont égales pour $r = C'/C_{\text{London}} = 0,8\Lambda$ ce qui correspond bien à ce qu'on attend pour le régime intermédiaire où l'effet du retard commence à se faire sentir.

III. Forces surfaciques — Mesure

III.1.a. Pour le potentiel modèle étudié à la partie I, la force d'attraction est maximale pour $r = \sigma$, c'est à dire en régime non-retardé. $f_{max} = 6u(\sigma)/\sigma$ avec :

$$u(\sigma) = \frac{3}{4} \left(\frac{\alpha}{4\pi\sigma^3} \right)^2 \hbar\omega_0$$

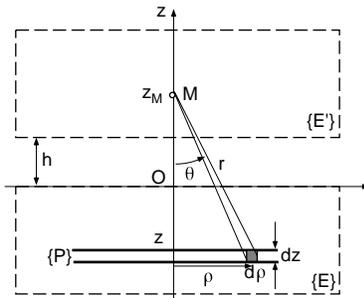
En utilisant les données numériques du I.3.d. on trouve 3×10^{-10} N pour HBr et 5×10^{-11} N pour Ne. Avec un microscope à force atomique (AFM) on mesure des forces de 10^{-10} – 10^{-9} N mais on ne travaille jamais avec deux particules seulement (il faut intégrer sur la pointe du microscope qui a généralement une géométrie non contrôlée).

III.1.b. Intégrons sur des couronnes d'axe Oz, de rayon ρ et d'épaisseur $d\rho$, distantes de $r = \rho/\sin\theta$ de {M}. En prenant θ comme variable d'intégration, et en écrivant que $\rho = (z_M - z) \tan\theta$, on obtient :

$$\begin{aligned} dU_{M,P} &= -C\nu dz \int_0^\infty \frac{2\pi\rho}{r^n} d\rho \\ &= -\frac{2\pi C\nu dz}{(z_M - z)^{n-2}} \int_0^{\pi/2} \sin\theta (\cos\theta)^{n-3} d\theta \end{aligned}$$

cette dernière intégrale s'intégrant aisément en posant $u = \cos\theta$ on trouve en définitive :

$$dU_{M,P} = -\frac{2\pi C\nu dz}{(n-2)(z_M - z)^{n-2}}$$



III.1.c. Pour trouver $U_{M,E}$, il suffit d'intégrer $dU_{M,P}$ selon z :

$$\begin{aligned} U_{M,E} &= \int dU_{M,P} \\ &= -\frac{2\pi C\nu}{(n-2)} \int_{-\infty}^0 \frac{dz}{(z_M - z)^{n-2}} \\ &= -\frac{2\pi C\nu}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{z_M^{n-3}} \end{aligned}$$

III.1.d. En remarquant que $U_{M,E}$ ne dépend pas de la position de M dans le plan $z = z_M$ puisque $\{E\}$ est invariant par translation, on a simplement :

$$dU_{P',E}(z) = U_{M,E}(z) \times \nu \times \mathcal{S} \times dz$$

III.1.e. Une dernière intégration suivant z donne :

$$\begin{aligned} \Gamma(h) &= -\frac{2\pi C\nu^2}{(n-2)(n-3)} \int_h^\infty \frac{dz}{z^{n-3}} \\ &= -\frac{2\pi C\nu^2}{(n-2)(n-3)(n-4)} \frac{1}{h^{n-4}} \end{aligned}$$

Dans le cas non-retardé ($n = 6$), on obtient :

$$\Gamma(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}$$

avec $A = \pi^2 \nu^2 C$ en J.

Si on considère un opérateur travaillant de façon quasi-statique, déplaçant $\{E'\}$ de $dz = dh$, il exerce une force F suivant Oz dont le travail $F.dh$ s'identifie à $d\Gamma(h)\mathcal{S}$. Cette force F s'oppose à la force exercée par $\{E\}$ sur $\{E'\}$, d'où, en se ramenant à l'unité d'aire :

$$\Pi(h) = -\frac{d\Gamma}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3}$$

C'est une force attractive. Il est immédiat de vérifier qu'il n'y a pas d'autres composantes et que $\vec{\Pi}$ est dirigée normalement aux surfaces.

III.1.f. La configuration plan-plan pose le problème du parallélisme de surfaces macroscopiques à des distances microscopiques. La configuration sphère-plan ne pose pas ce problème car la sphère est invariante par rotation autour de son centre, qu'il "suffit" alors de maintenir à la bonne distance de la surface plane.

III.1.g. En utilisant la relation géométrique approchée donnée dans l'énoncé, et en intégrant sur les disques situés à des distances $z = \delta + h$ de $\{E\}$, d'aire $2\pi R(z - h)$, on trouve :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_s(h) &= -\frac{2\pi C\nu^2}{(n-2)(n-3)} \times 2\pi R \int_h^\infty \frac{z-h}{z^{n-3}} dz \\ &= -\frac{2\pi C\nu^2}{(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)} \frac{2\pi R}{h^{n-5}}\end{aligned}$$

En raisonnant comme au III.1.e. on trouve que la force d'attraction exercée par le demi-espace $\{E\}$ sur la sphère $\{S\}$ est :

$$f_s = -\frac{d\mathcal{E}_s}{dh}$$

En effectuant la dérivation, on trouve bien, comme suggéré, que cette force attractive s'identifie à :

$$f_s = 2\pi R\Gamma(h)$$

III.1.h. $h = 10 \text{ nm}$; $R = 1 \text{ cm}$; $A = 10^{-19} \text{ J}$ donnent : $|f_s| = 1,6 \times 10^{-6} \text{ N}$.

III.2.a. Le cylindre supérieur est entièrement paramétré par $h(t)$. Par rapport à la configuration d'équilibre en l'absence du cylindre inférieur, le cylindre supérieur est soumis à :

- la force de rappel élastique $f_{el} = -K(h - Z)$,
- la force d'interaction $f_s(h) = -B/h^p$.

D'où l'équation du mouvement :

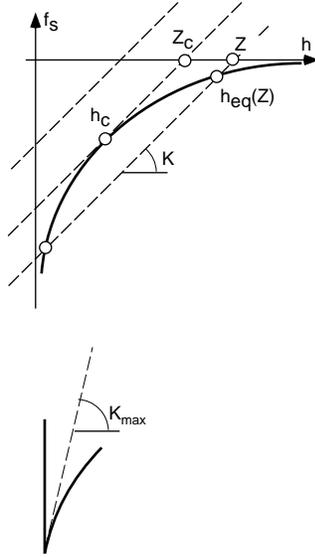
$$M \frac{d^2 h}{dt^2} = -K(h - Z) + f_s(h)$$

III.2.b. Les positions d'équilibre sont solutions de l'équation implicite :

$$f_s[h_{eq}(Z)] = K[h_{eq}(Z) - Z]$$

Graphiquement ces solutions sont à l'intersection du graphe de $f_s(h)$ et de la droite de pente K intersectant l'axe des abscisses en $h = Z$.

Si on fait abstraction du fait que h doit rester supérieur à une distance atomique, disons σ , pour K donné il y a zéro, une ou deux solutions. Le cas limite à une seule solution correspond à une "droite de charge" tangente à la courbe caractéristique et intersectant l'axe des abscisses en $h = Z_c(K)$.



III.2.c. Pour $Z < Z_c$, la seule solution d'équilibre reste $h_{eq} = \sigma$ correspondant au contact entre les deux cylindres. La possibilité d'avoir deux solutions d'équilibre $h_{eq} > \sigma$ persiste tant que $K < df_s/dh(\sigma) = K_{max}$.

III.2.d. La condition de tangence en $h_{eq}(Z_c)$ de la droite de charge passant par $Z_c(K)$ s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{df_s}{dh} [h_{eq}(Z_c)] = K \\ f_s [h_{eq}(Z_c)] = K [h_{eq}(Z_c) - Z_c] \end{cases}$$

Soit en posant $h_c = h_{eq}(Z_c)$:

$$\begin{cases} \frac{Bp}{h_c^{p+1}} = K \\ -\frac{B}{h_c^p} = K [h_c - Z_c] \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} h_c = \left(\frac{Bp}{K}\right)^{\frac{1}{p+1}} \\ Z_c = h_c + \frac{h_c}{p} = \left(\frac{Bp}{K}\right)^{\frac{1}{p+1}} \left(\frac{p+1}{p}\right) \end{cases}$$

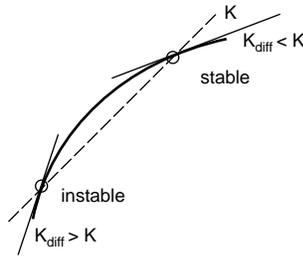
III.2.e. Si on soustrait l'équation d'équilibre (III.2.b) de l'équation dynamique (III.2.a), on trouve :

$$M \frac{d^2 \delta h}{dt^2} + K \delta h = [f_s(h_{eq} + \delta h) - f_s(h_{eq})] \simeq \frac{df_s}{dh}(h_{eq}) \cdot \delta h$$

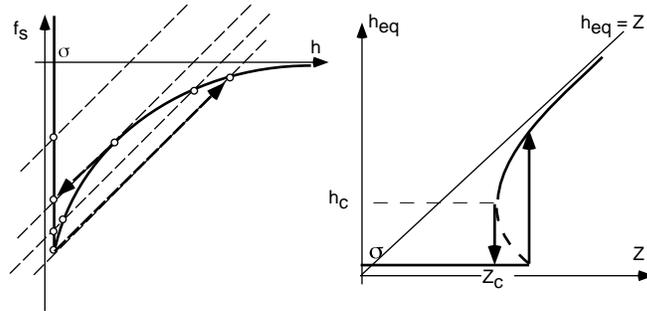
au premier ordre en δh . Deux cas se présentent :

- $K > K_{diff}$: l'équation est celle d'un oscillateur harmonique et le moindre amortissement suffit à faire disparaître toute perturbation $\delta h \Rightarrow$ l'équilibre est *stable*.
- $K < K_{diff}$: les solutions sont de la forme $\delta h(t) = A_+ e^{st} + A_- e^{-st}$ où $s = \sqrt{K_{diff} - K}$. Il est facile de voir que pour une perturbation générique, *i.e.* des conditions initiales quelconques (position δh_0 et vitesse v_0), $A_+ = (\delta h_0 + v_0/s)/2 \neq 0$ et que la solution est alors divergente \Rightarrow l'équilibre est *instable*.

Graphiquement on identifie les points d'équilibre stables et instables en comparant les pentes relatives de la "droite de charge" et de la caractéristique $f_s(h)$:



III.2.f. Lorsque $Z \rightarrow \infty$, $h_{eq}(Z) \sim Z$. Lorsque $Z < Z_c(K)$, $h_{eq} = \sigma$. Entre ces deux limites, on trace $Z(h_{eq}) = h_{eq} + B/K h_{eq}^{-p}$ pour $h_{eq} > \sigma$.



Les caractéristiques marquantes du comportement du système sont les suivantes :

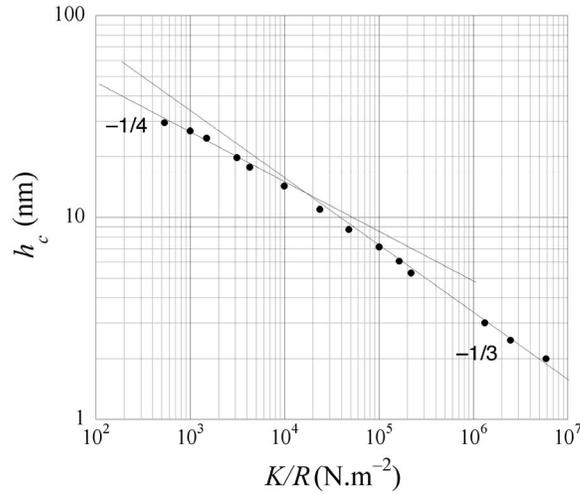
- En $Z = Z_c$ le cylindre *saut* au contact.
- Au retour (lorsque Z croît), la perte de contact n'a lieu que pour un $Z_{\uparrow} > Z_c$; le système décrit donc un *cycle d'hystérésis*. NB. : On identifie clairement entre Z_c et Z_{\uparrow} une branche de solutions instables (en tireté sur la figure).

- Entre Z_c et Z_{\uparrow} les deux cylindres subissent des forces qui tendent à les dissocier, cependant ils restent *adhérants* l'un à l'autre grâce aux forces d'interactions.

III.3.a. En $Z = Z_c$ le cylindre saute au contact à partir d'une séparation $h_c = h_{eq}(Z_c) = \left(\frac{Bp}{K}\right)^{\frac{1}{p+1}}$ où l'exposant p est relié à l'exposant n du potentiel de Van der Waals par $p = n - 4$ soit, dans les deux régimes limites :

- *non retardé*, $n = 6, p = 2 \Rightarrow h_c \sim K^{-1/3}$
- *retardé*, $n = 7, p = 3 \Rightarrow h_c \sim K^{-1/4}$

En représentation log-log, les deux régimes devraient correspondre à des droites de pentes respectives $-1/3$ et $-1/4$. On s'attend à un changement de régime vers quelques dizaines de nm (*cf.* II.6.e), *i.e.* on s'attend à ce que la plupart des données de la figure 1 correspondent au régime non-retardé.



→ Une droite de pente $-1/3$ est en effet compatible avec les données (et leur barres d'erreurs) correspondant aux h_c les plus petits.

On a alors $A = 6B/R = 3K/R h_c^3$, soit, à partir de valeurs relevées sur la figure A : $K/R = 6 \times 10^6 \text{ N.m}^{-2}$ et $h_c = 2 \text{ nm} \Rightarrow A = 1,44 \times 10^{-19} \text{ J}$.

III.3.b. L'écart avec le régime précédent devient significatif vers 10–20 nm c'est à dire pour des valeurs dans la gamme attendue pour A.

→ Une droite de pente $-1/4$ pourrait, au delà, s'accorder avec les données ; le nombre de points expérimentaux est cependant insuffisant pour identifier sans ambiguïté le régime retardé (dans la limite Casimir & Polder), attendu pour $h_c \gg \Lambda$.

Les grandes séparations h_c sont obtenues pour de faibles raideurs de la suspension du cylindre, alors très sensible aux vibrations, or c'est aux grandes distances que les potentiels sont retardés.

III.4.a. La force d'interaction devient $f_s(h - \delta z) \simeq f_s(h) - K_{diff}\delta z$. L'équation du mouvement linéarisée autour d'une position d'équilibre h_{eq} devient alors simplement :

$$M \frac{d^2 \delta h}{dt^2} + (K - K_{diff})\delta h = -K_{diff}\delta z(t)$$

III.4.b. Pour une position stable, comme défini à la question III.2.e., l'équation ci-dessus est celle d'un oscillateur harmonique non-amorti de pulsation propre :

$$\omega_r = \sqrt{\frac{K - K_{diff}}{M}}$$

forcé sinusoïdalement à la pulsation Ω . Il y a donc résonance lorsque $\Omega = \omega_r$.

Lorsque $Z \rightarrow Z_c$, $K_{diff} \rightarrow K$ et $\omega_r \rightarrow 0$.

Lorsque $Z \rightarrow \infty$, $K_{diff} \rightarrow 0$ et ω_r s'identifie à la pulsation propre ($\sqrt{K/M}$) du cylindre suspendu isolé.

III.4.c. Résonance en amplitude \Rightarrow décalage de ω_r et diminution du facteur de qualité de la résonance.

En notation complexe, on a :

$$\{M(\Omega^2 - \omega_r^2) - i\gamma\Omega\} \tilde{\delta h} = K_{diff}\Delta z$$

ainsi, lorsque $\Omega = \omega_r$ on a $\tilde{\delta h}$ et Δz en quadrature, *i.e.* $\psi = \pi/2$ et ce *quelle que soit la valeur de γ* .

Cependant, plus γ est élevé plus le changement de phase de π à 0 est "mou" et plus la détermination de la pulsation ω_r est imprécise.

III.4.d. Le signal de sortie est redressé de façon synchrone par multiplication avec le signal d'entrée envoyé en référence. Contrairement au signal utile, le bruit n'est pas redressé. Le signal résultant est alors moyenné dans le temps par un filtrage passe-bas ce qui a pour effet d'éliminer le bruit, supposé de moyenne nulle. Le signal utile, en revanche se moyenne à sa valeur efficace. En déphasant de $\pi/2$ le signal de référence on détermine les composantes du signal de sortie en phase et en quadrature avec le signal d'entrée. La détermination de ω_r est alors très précise car le signal en phase

devant être nul il s'agit d'une méthode *de zéro*.

III.4.e. En différentiant $\omega_r^2 = (K - K_{diff})/M$ et en utilisant que $K_{diff} = pB h_{eq}^{-(p+1)}$ on peut écrire :

$$\Delta(\omega_r^2) = -\frac{1}{M} \frac{dK_{diff}}{dh_{eq}} \Delta h_{eq} = \frac{p(p+1)B}{M h_{eq}^{p+2}} \Delta h_{eq}$$

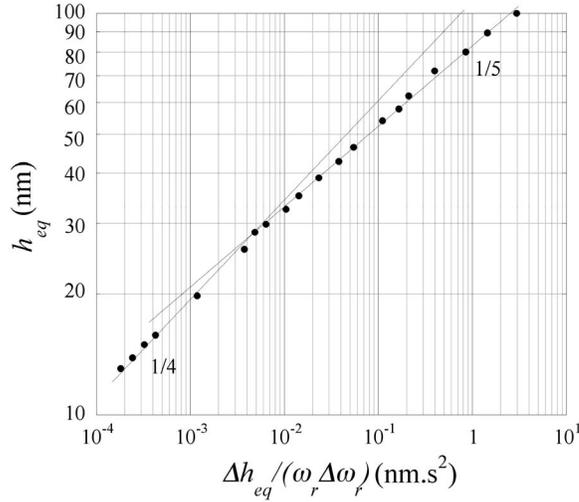
soit en passant au logarithme :

$$\log \frac{\Delta h_{eq}}{\omega_r \Delta \omega_r} = \log \frac{2M}{p(p+1)B} + (p+2) \log h_{eq}$$

En représentation log–log, on s'attend donc à des régimes asymptotiques représentés par des droites :

- régime non–retardé de London ($p = 2$) \Rightarrow pente 1/4,
- régime retardé de Casimir & Polder ($p = 3$) \Rightarrow pente 1/5.
- transition vers $\Lambda \simeq 20$ nm.

Les données expérimentales de la figure 2 sont en excellent accord avec ces prédictions, en particulier le régime retardé de Casimir & Polder est bien identifiable.



III.4.f. En écrivant que la droite de pente 1/5 passe par le point $\Delta h/\omega_r \Delta \omega_r \simeq 3.0 \text{ nm.s}^2$, $h_{eq} = 100 \text{ nm}$, on obtient que $6B/M = 3,3 \times 10^{-27} \text{ m}^4.\text{s}^{-2}$, soit :

$$B = 3,0 \times 10^{-30} \text{ N.m}^3$$

Or en utilisant l'expression du III.1.g. pour f_s et celle du III.1.e. pour Γ avec $n = 7$ on obtient par identification :

$$B = \frac{\pi^2}{15} R C' \nu^2$$

et donc :

$$C' \nu^2 = 2,9 \times 10^{-28} \text{ J.m}$$

Par ailleurs, la formule de Casimir & Polder donne :

$$C' \nu^2 = \frac{23 \hbar c}{4\pi} \left(\frac{\alpha \nu}{4\pi} \right)^2 = \frac{207 \hbar c}{64\pi^3} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right)^2 = 3,6 \times 10^{-28} \text{ J.m}$$

NB. L'ordre de grandeur est tout à fait satisfaisant ; l'écart à la valeur attendue est en dehors des incertitudes et signale que l'hypothèse d'additivité des interactions n'est pas correcte en phase condensée.

III.5.a. On est alors en "éclairage parallèle".

III.5.b. Interféromètre de Fabry-Perot. La condition d'interférences constructives correspond à toutes les ondes en phases, *i.e.* :

$$2h = p\lambda ; p \in \mathbb{N}$$

La transmission du dispositif est alors maximale.

III.5.c. En éclairage spatialement incohérent, les interférences sont localisées au voisinage du "coin d'air" — il s'agit de l'analogie à N ondes des anneaux de Newton. L'argenture des surfaces, augmente la *finesse* des anneaux par rapport au dispositif à deux ondes.

III.5.d. La frange (anneau) d'ordre p correspond à un chemin optique pour un aller-retour $2h(\rho_p) = p\lambda$ où $h(\rho_p)$ est l'épaisseur du coin d'air à la distance ρ_p de l'axe de la sphère équivalente. Dans la limite où $\rho_p \ll R$ on a :

$$h(\rho_p) \simeq h + \frac{\rho_p^2}{2R}$$

d'où la relation :

$$h + \frac{\rho_p^2}{2R} = p \frac{\lambda}{2} ; p \in \mathbb{N}$$

Le premier anneau visible correspond à $p_{min} = [2h/\lambda] + 1$ où $[]$ désigne la partie entière.

En portant les rayons des anneaux au carré en fonction de leur numéro, on doit obtenir des points alignés sur une droite de pente $R\lambda$ ce qui permet de déterminer R en utilisant une source monochromatique.

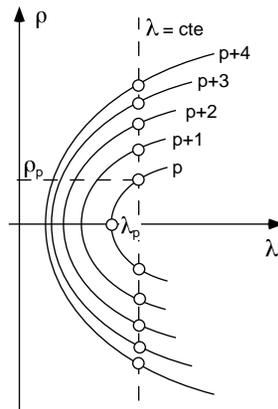
Cette droite coupe l'axe des abscisses pour un "numéro" $n = 2h/\lambda - [2h/\lambda]$ dont la connaissance n'est pas suffisante pour déterminer h dans l'absolu.

III.5.e. En lumière blanche chaque anneau est étalé en un spectre continu. Au fur et à mesure que la distance au centre augmente, les ordres se recouvrent et finissent par donner du blanc d'ordre supérieur. On ne peut plus appliquer la méthode précédente pour déterminer R ou les variations de h .

Chaque point de la fente, à la distance ρ du centre, donne à travers le réseau un spectre constitué de quasi-points lumineux pour les longueurs d'ondes correspondant à des interférences constructives pour l'épaisseur locale :

$$2h + \rho^2/R = p\lambda_p(\rho)$$

Compte-tenu de la géométrie du dispositif, les λ_p dépendent de ρ ; le plan image du spectrographe à réseau peut donc être repéré par λ perpendiculairement à l'axe de la fente et par ρ parallèlement à la fente. L'équation ci-dessus définit dans ce plan une famille de paraboles paramétrées par les entiers p correspondant à des franges lumineuses clairement identifiables même si leur teinte évolue continûment.



NB. Il s'agit en définitive d'un spectre cannelé.

Avec une source monochromatique, on observerait un ensemble discret de points lumineux, trace des anneaux de la question précédente suivant l'axe de la fente.

III.5.f. En se limitant au point source correspondant au centre du dispositif ($\rho = 0$), on détermine les $\lambda_p = 2h/p$. Pour h assez grand ($h > 400$ nm), il y a au moins deux points dans le visible et si on porte $1/\lambda_p$ en fonction du numéro de la frange, les points doivent s'aligner sur une droite de pente $1/2h$. On peut ainsi déterminer h .

III.6.a. La recherche des ordres d'interférences constructives revient à la détermination des modes stationnaires de la cavité dans la limite où le coefficient de réflexion est quasi-infini ; en effet, un maximum de transmission a lieu lorsque la cavité est le siège d'une onde (quasi-)stationnaire.

III.6.b. Dans ces conditions, les équations de Maxwell se réduisent à :

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{E} &= 0 \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \frac{\vec{B}}{\mu_0} &= \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

avec $\epsilon_r = 1$ dans l'air et $\epsilon_r = n^2$ dans le mica².

III.6.c. Les champs sous cette forme sont bien de divergence nulle et sont solutions des deux dernières équations de Maxwell si et seulement si :

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_x}{\partial z} &= -\omega B_y \\ \frac{c^2}{n^2} \frac{\partial B_y}{\partial z} &= \omega E_x\end{aligned}$$

avec $n = 1$ dans l'air.

D'où, en combinant les deux équations :

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} &= -\frac{n^2 \omega^2}{c^2} E_x \\ \frac{\partial^2 B_y}{\partial z^2} &= -\frac{n^2 \omega^2}{c^2} B_y\end{aligned}$$

²On aura noté que la relation de l'énoncé intervertit ϵ_r et n .

On trouve bien par identification les relations de dispersion :

$$\omega/k_i = c/n_i$$

avec $n_1 = n_3 = n$ et $n_2 = 1$. On a donc effectivement $k_1 = k_3 = n k_2$.

III.6.d. Si on fait l'hypothèse que l'argenteure se comporte comme un métal parfait semi-infini dans lequel $\vec{E} = \vec{0}$, la continuité de la composante tangentielle du champ électrique impose :

$$\tilde{E}_x(e + h/2) = \tilde{E}_x(-e - h/2) = 0$$

Aux interfaces air-mica, on a également continuité :

$$\begin{cases} \tilde{E}_x^{(1)}(-h/2) = \tilde{E}_x^{(2)}(-h/2) \\ \tilde{E}_x^{(3)}(+h/2) = \tilde{E}_x^{(2)}(+h/2) \end{cases}$$

La continuité de la composante tangentielle du champ magnétique en l'absence de courant impose :

$$\begin{aligned} \tilde{B}_y^{(1)}(-h/2) = \tilde{B}_y^{(2)}(-h/2) &\Rightarrow \frac{d\tilde{E}_x^{(1)}}{dz}(-h/2) = \frac{d\tilde{E}_x^{(2)}}{dz}(-h/2) \\ \tilde{B}_y^{(3)}(+h/2) = \tilde{B}_y^{(2)}(+h/2) &\Rightarrow \frac{d\tilde{E}_x^{(3)}}{dz}(+h/2) = \frac{d\tilde{E}_x^{(2)}}{dz}(+h/2) \end{aligned}$$

III.6.e. Il y a 6 inconnues (les A_i^\pm) complexes. Une fois celles-ci déterminées, le champ complexe \tilde{E} et donc le champ \tilde{B} sont entièrement déterminés. Les équations de Maxwell sont entièrement exploitées et seules les conditions aux limites peuvent permettre de résoudre le problème. Il y a 6 équations complexes, *a priori* indépendantes ; le problème est donc bien posé.

En injectant l'expression cherchée pour $\tilde{E}_x^{(i)}$ dans les conditions aux limites, on obtient un système de 6 équations linéaires homogènes à 6 inconnues dont les coefficients font intervenir k , n , h et e . Ce système n'admettra de solutions non triviales ($\tilde{E}_x \equiv 0$) que si son déterminant est nul ; ceci fournit une relation entre k , n , h et e qui traduit le fait que les modes stationnaires de la cavité sont quantifiés.

NB. L'indétermination d'un des A_i^\pm qui résulte de cette condition traduit le fait que l'énergie emmagasinée est une grandeur non-spécifiée dans le problème ; comme celui-ci est linéaire, cette grandeur est effectivement indifférente.

III.6.f. L'équation est équivalente à l'une *ou* l'autre des deux équations suivantes :

$$\begin{cases} \tan(kh/2) \tan(nke) - n = 0 \\ \tan(kh/2) / \tan(nke) + 1/n = 0 \end{cases}$$

Dans la limite où $h \rightarrow 0$, les deux équations deviennent :

$$\begin{cases} \tan(nke) \sim 2n/kh \rightarrow +\infty \Rightarrow nke = \pi/2 + p\pi ; p \in \mathbb{N} \\ \tan(nke) \sim -nkh/2 \rightarrow 0 \Rightarrow nke = p\pi ; p \in \mathbb{N} \end{cases}$$

Ces relations sur nke se combinent en une seule : $2nke = p\pi ; p \in \mathbb{N}$ où on a redéfini l'ordre p de façon à ce que les ordres impairs correspondent à la première équation et les ordres pairs à la seconde.

En posant $k = 2\pi/\lambda_p^0$:

$$2 \times 2ne = p\lambda_p^0 ; p \in \mathbb{N}$$

ce qui est exactement la condition d'interférences constructives en transmission pour un milieu d'indice n et d'épaisseur $2e$.

III.6.g. On peut donc déterminer e en portant $1/\lambda^0$ en fonction du numéro de la frange visible et en déterminant la pente ($1/4ne$) de la régression linéaire.

En se limitant à $\lambda_p^0 \in [400 \text{ nm}, 800 \text{ nm}]$, on observerait pour $n = 1, 59$ et $e = 1 \mu\text{m}$ les ordres $p \simeq 8 \dots 16$.

III.6.h. Récrivons les conditions de la question III.6.f :

$$\cotan(nke) \sim \frac{kh}{2n}$$

ou

$$\tan(nke) \sim -\frac{nkh}{2}$$

posons dans les deux cas :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_p^0 + \Delta\lambda_p} \simeq \frac{2\pi}{\lambda_p^0} \left(1 - \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0}\right) = k^0 \left(1 - \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0}\right)$$

On développe alors \cotan et \tan :

$$\begin{aligned} \cotan(nke) &= \cotan\left(nek^0 \left(1 - \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0}\right)\right) \\ &\simeq \cotan(nk^0e) + (1 + \cotan^2(nek^0)) nek^0 \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0} \\ &\simeq nek^0 \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\tan(nke) &= \tan\left(nek^0\left(1 - \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0}\right)\right) \\
&\simeq \tan(nk^0e) - (1 + \tan^2(nek^0)) nek^0 \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0} \\
&\simeq -nek^0 \frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0}
\end{aligned}$$

D'où en identifiant dans chaque cas :

$$\frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0} = \frac{h}{2n^2e}$$

pour les ordres impairs et

$$\frac{\Delta\lambda_p}{\lambda_p^0} = \frac{h}{2e}$$

pour les ordres pairs.

Pour une incertitude sur $\Delta\lambda_p/\lambda_p^0$ de 10^{-4} , l'incertitude sur la détermination de h/e est 2×10^{-4} pour les ordres pairs et 5×10^{-5} pour les ordres impairs, soit une incertitude sur la détermination absolue de h de $\Delta h \simeq 0,2 - 0,5 \text{ \AA}!$

Pour que le facteur limitant dans cette détermination soit bien le pointé des franges, il faut que l'indice de réfraction du mica intervenant dans λ^0 soit connu à mieux que 10^{-4} près.

III.6.i. Dans la limite où $h = 0$, les modes d'ordre impair sont tels que l'épaisseur optique ($2ne$) de la cavité correspond à un nombre impair de demi-longueurs d'onde. Dans ces conditions, il est clair que le champ électrique est pair, donc non nul en $z = 0$. Au contraire, pour un ordre pair, le champ sera nul en $z = 0$. Lorsque h devient non-nul tout en restant assez petit devant e , la continuité de E_x et de sa dérivée nous indiquent que la champ dans la lame d'air restera quasi-nul pour les ordres pairs et maximal pour les ordres impairs. Les ordres pairs seront donc très peu sensibles à la nature de la couche intercalée, au contraire des ordres impairs.

