

Quelques aspects de la nanophotonique

1 Propriétés optiques des métaux. Modèle de Drude

1.1 Modèle de Drude de la permittivité diélectrique

1.1.1

$$\vec{P} = -ne\vec{r}(t).$$

1.1.2 Le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron donne en régime permanent :

$$-m\omega^2\vec{r}_0 = -e\vec{E}_0 - \gamma m(-i\omega)\vec{r}_0.$$

On en déduit l'amplitude complexe du mouvement :

$$\vec{r}_0 = \frac{e}{m} \frac{\vec{E}_0}{\omega^2 + i\gamma\omega}.$$

1.1.3 En éliminant \vec{D} des relations $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ et $\vec{D} = \epsilon_0\epsilon_m\vec{E}$, on obtient $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\vec{E}$. Par ailleurs,

$$\vec{P} = -ne\vec{r}_0 = \frac{-ne^2}{m} \frac{\vec{E}_0}{\omega^2 + i\gamma\omega}.$$

Par identification, on trouve :

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1)$$

où $\omega_p^2 = ne^2/m\epsilon_0$.

1.1.4 $\omega_p = 1,37.10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$, $\lambda_p = 1,38.10^{-7} \text{ m} = 138 \text{ nm}$

1.2 Conductivité électrique

1.2.1 D'une part, la définition de la conductivité électrique donne $\vec{j} = \sigma\vec{E}$. D'autre part, l'expression microscopique de la densité de courant donne $\vec{j} = -ne\vec{v}_0 = ne(i\omega)\vec{r}_0$. La vitesse se déduit du principe fondamental de la dynamique comme précédemment :

$$\vec{v}_0 = \frac{-e\vec{E}}{m} \frac{1}{\gamma - i\omega}.$$

(On peut aussi multiplier l'expression de \vec{r}_0 obtenue précédemment par $-i\omega$). En identifiant les deux expressions de la densité de courant, on obtient finalement :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau},$$

où $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$.

1.2.2 La contribution des électrons aux propriétés optiques du métal peut être décrite par le vecteur densité de polarisation caractérisé par la permittivité ou bien par la densité de courant caractérisée par la conductivité. Inclure la contribution des électrons à la fois dans la conductivité et dans la permittivité reviendrait à la compter deux fois.

Remarque : Décrire un métal par sa conductivité ou sa permittivité relève d'un choix conventionnel. La pratique est d'utiliser la conductivité pour les fréquences inférieures au GHz (ondes radio et micro-ondes), la permittivité au-delà (THz, IR, Visible, UV, X). On passe d'un point de vue à l'autre par les identités $\vec{j} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ et $\varepsilon_m - 1 = \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0}$. Bien évidemment, cette équivalence n'existe qu'en régime dépendant du temps. Elle traduit le fait que les électrons libres comme les électrons liés oscillent sans déplacement moyen sous l'effet du champ électrique. Si l'amplitude et la phase peuvent être très différents, les deux types contribuent néanmoins à la densité de courant. C'est d'ailleurs pour cela qu'un condensateur rempli de "diélectrique isolant" peut "conduire" le courant. En régime continu, la conductivité est due aux électrons libres pouvant se déplacer sur de grandes distances tandis que la constante diélectrique est due aux seuls électrons liés.

2 Plasmon de volume et plasmon de surface

2.1 Propagation dans un milieu matériel

2.1.1 Propriétés des champs longitudinaux et transverses.

Il suffit d'insérer dans le rotationnel la représentation de Fourier et d'appliquer les règles de calcul des opérateurs d'analyse vectorielles pour les ondes planes :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{E}_\perp(\vec{r}, t) &= \operatorname{div} \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \operatorname{div} \vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} [i\vec{k} \cdot \vec{E}_\perp(\vec{k}, \omega)] \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] = 0. \end{aligned}$$

De la même façon, on trouve :

$$\begin{aligned} \vec{\operatorname{rot}} \vec{E}_\parallel(\vec{r}, t) &= \vec{\operatorname{rot}} \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} \vec{\operatorname{rot}} \vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \\ &= \int \frac{dk_x}{2\pi} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \int \frac{d\omega}{2\pi} [i\vec{k} \times \vec{E}_\parallel(\vec{k}, \omega)] \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] = 0. \end{aligned}$$

2.1.2 L'équation de Maxwell-Ampère s'écrit sous la forme :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},$$

sans qu'apparaisse la contribution d'une densité de courant \vec{j} parceque la contribution des électrons libres est incluse dans la permittivité diélectrique comme on l'a vu dans les questions précédentes.

2.1.3 Les équations de Maxwell considérées s'écrivent sous la forme

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}; \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}.$$

Dans le cas d'une onde plane, ces relations deviennent :

$$\vec{B}(\vec{k}, \omega) = \frac{\vec{k}}{\omega} \times \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad \vec{k} \times \vec{B}(\vec{k}, \omega) = -\frac{\varepsilon_m(\omega)\omega}{c^2} \vec{E}(\vec{k}, \omega).$$

2.1.4 En éliminant \vec{B} , l'équation obtenue est

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{k}^2 \vec{E} = -\frac{\varepsilon_m(\omega)\omega}{c^2} \vec{E}(\vec{k}, \omega).$$

Le produit scalaire ou vectoriel de cette équation par \vec{k} donne deux équations :

$$\begin{aligned} \varepsilon_m(\omega)[\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega)] &= 0 \\ (\vec{k}^2 - \varepsilon_m(\omega)\frac{\omega^2}{c^2})\vec{E}_\perp &= 0 \end{aligned}$$

Il existe donc une solution longitudinale non nulle si et seulement si $\varepsilon_m(\omega) = 0$.

Il existe une solution transverse non nulle si et seulement si $\vec{k}^2 = \varepsilon_m(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}$.

Remarque : Lorsque l'on raisonne dans l'espace direct, l'équation $\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{k}^2 \vec{E}$ n'est autre que l'identité $\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} = \overrightarrow{\text{grad}} \text{div} - \nabla^2$. On voit qu'éliminer le terme $\text{div} \vec{E}$ résulte du choix de garder une solution transverse plutôt qu'une solution longitudinale. La solution $\text{div} \vec{E} \neq 0$ qui correspond à une densité de charge non nulle bien que le milieu soit globalement neutre peut exister.

2.1.5 Il faut qu'il existe des fréquences pour lesquelles la permittivité s'annule. Ceci n'est pas possible dans le vide.

2.2 Plasmon de volume

2.2.1 La relation de dispersion de l'onde longitudinale devient :

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 0$$

soit $\omega = \omega_p$. Ceci est la relation de dispersion d'un plasmon de volume.

2.2.2 La densité de charges ρ est donnée par

$$\rho = -\text{div}\vec{P} = -i\vec{k} \cdot \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E} = i\varepsilon_0\vec{k} \cdot \vec{E} = i\varepsilon_0\vec{k} \cdot \vec{E}_{\parallel}.$$

On peut également partir de $\varepsilon_0\text{div}\vec{E}$.

Remarque : Bien que le métal soit neutre, la densité de charges n'est pas nulle du fait de la présence d'une onde de densité de charges. Ceci apparaît plus clairement dans le modèle hydrodynamique.

2.3 Modèle hydrodynamique des plasmons

On se propose dans cette partie de retrouver la relation de dispersion du plasmon de volume à l'aide d'un modèle hydrodynamique. On modélise le métal par un gaz d'électrons libres sans interactions, placé dans un milieu chargé positivement et uniformément avec une densité volumique de charge n_0e . On introduit le champ de vitesse des électrons $\vec{v}(\vec{r}, t)$, le champ de pression $\Pi(\vec{r}, t)$, et le nombre d'électrons par unité de volume $n_e(\vec{r}, t)$.

2.3.1

$$n_e m \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right] = -n_e e \vec{E} - \nabla \Pi. \quad (2)$$

Puisqu'il s'agit d'une onde longitudinale, $\vec{\text{rot}}\vec{E} = 0$ de sorte que le champ magnétique est nul. On acceptera la réponse traditionnelle : le rapport des normes des forces magnétiques et électriques est $\frac{vB}{E} \approx \frac{v}{c}$ de sorte que l'on peut négliger la force magnétique pour des électrons non relativistes.

2.3.2

$$\begin{aligned} \text{div}(n_e m \vec{v}) + \frac{\partial n_e m}{\partial t} &= 0 \\ \text{div}(\vec{E}) &= e \frac{n_0 - n_e}{\varepsilon_0} \end{aligned}$$

2.3.3 L'équation de conservation de la masse conduit à

$$\text{div}[(n_0 + n_1)\vec{v}] = -\frac{\partial n_1}{\partial t}.$$

Le membre de droite est d'ordre 1. Le terme d'ordre le plus haut du membre de gauche est $n_0 \text{div}(\vec{v})$ ce qui indique que la vitesse est d'ordre 1 en n_1/n_0 .

2.3.4 Linéarisons les équations du problème en ne gardant que les termes d'ordre 1 en n_1/n_0 :

$$\begin{aligned} n_0 m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} &= -n_0 e \vec{E} - \nabla \Pi_1, \\ n_0 \operatorname{div} \vec{v} &= -\frac{\partial n_1}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \vec{E} &= \frac{-n_1 e}{\varepsilon_0}, \\ \Pi_1 &= \frac{m v_F^2}{3} n_1 \end{aligned}$$

Le terme $n_1 e \vec{E}$ est d'ordre supérieur et a donc été négligé. L'équation de Gauss permet de vérifier que le champ électrique est d'ordre 1 en n_1/n_0 . L'équation de propagation de n_1 est obtenue en éliminant la vitesse, la pression et le champ électrique :

$$\nabla^2 n_1 - \frac{3}{v_F^2} \frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} - \frac{3\omega_p^2}{v_F^2} n_1 = 0$$

2.3.5 On obtient immédiatement le résultat demandé :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{v_F^2}{3} k^2.$$

2.3.6 Dans le visible, les ordres de grandeur sont $k \approx 10^6$, $\omega_p \approx 10^{16}$, $v_F \approx 10^6$ de sorte que $v_F k \approx 10^{12}$ est négligeable devant ω_p .

2.3.7 Les équations écrites sont identiques aux équations d'une onde acoustique si l'on néglige la contribution du champ électrique. *Dans les deux cas il s'agit d'une équation d'onde de densité.*

Remarque : La présence de charges dans les particules introduit une deuxième force de rappel. Pour une onde acoustique, la force de rappel est seulement due à la surpression. Dans le cas d'une onde de densité *de charge*, il y a également une contribution électrostatique à la force de rappel. Le calcul d'ordre de grandeur de la question précédente montre que c'est cette contribution qui domine dans le cas d'un gaz d'électrons. On retrouve alors la relation de dispersion obtenue par le calcul électromagnétique $\omega = \omega_p$. La prise en compte du terme de pression a permis de montrer que la fréquence du plasmon dépend du vecteur d'onde k : c'est ce que l'on appelle de la dispersion spatiale. Elle est généralement négligée car elle ne se manifeste que si l'on s'intéresse à des variations du champ sur des échelles de longueur de l'ordre de 0,1 nm.

2.4 Plasmon de surface

2.4.1 Les équations de Maxwell en régime monochromatique sont :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}) = i\omega \vec{B}(\vec{r}), \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B}(\vec{r}) = \frac{-i\omega \varepsilon_m}{c^2} \vec{E} \quad \text{dans le metal et}$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}(\vec{r}) = i\omega \vec{B}(\vec{r}), \quad \overrightarrow{\text{rot}} \vec{B}(\vec{r}) = \frac{-i\omega}{c^2} \vec{E} \quad \text{dans le vide.}$$

En éliminant le champ magnétique, on obtient les équations de Helmholtz :

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = \vec{0} \quad \text{dans le vide,}$$

$$\nabla^2 \vec{E} + \varepsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} = \vec{0} \quad \text{dans le metal.}$$

2.4.2 i) Les champs électriques tangentiels sont continus.

ii) La composante normale de \vec{D} est continue.

iii) Le champ magnétique normal est continu.

iv) Le champ magnétique tangential est continu. (On ne considère pas de métal parfaitement conducteur ici de sorte que les courants de surface sont nuls. En effet les courants de surface n'existent que dans la mesure où l'on décide de modéliser le courant dans la profondeur de peau par une valeur intégrée suivant la normale).

Remarque : La présence d'une densité surfacique de charge P_n due à la polarisation du métal peut laisser penser qu'il existe un courant de surface \vec{j}_S afin de satisfaire à la conservation de la charge de surface $\text{div}(\vec{j}_S) + \partial P_n / \partial t = 0$. Il n'en est rien car ce bilan omet de prendre en compte les courants normaux aux interfaces. Il suffit d'écrire le bilan des charges sur un cylindre de section S parallèle à l'interface, de hauteur h tendant vers zéro. Ce cylindre contient une charge SP_z . Le flux de charges venant du vide ($z > 0$) est nul, le flux de charges venant du métal ($z < 0$) est $-j_z S = -\partial P_z / \partial t S = i\omega P_z S$. On voit ainsi que les deux termes satisfont à la conservation de la charge sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un courant surfacique.

2.4.3 La continuité des champs doit être satisfaite en tout point (x, y) de l'interface de sorte que la dépendance en x et y doit être la même. Le vecteur $\vec{k}_{\parallel} = (k_x, k_y, 0)$ est donc le même dans les deux milieux.

2.4.4 En insérant les formes des champs dans les équations de Helmholtz, on obtient :

$$\text{vide : } \vec{k}_{\parallel}^2 + \gamma_1^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$$

$$\text{metal : } \vec{k}_{\parallel}^2 + \gamma_2^2 = \varepsilon_m \frac{\omega^2}{c^2}$$

On a donc :

$$\gamma_1 = \left[\frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k}_{\parallel}^2 \right]^{1/2} \quad \text{avec} \quad \text{Im}(\gamma_1) > 0$$

$$\gamma_2 = \left[\varepsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k}_{\parallel}^2 \right]^{1/2} \quad \text{avec} \quad \text{Im}(\gamma_2) > 0$$

La condition sur le signe de la partie imaginaire permet de choisir la détermination tout en assurant la décroissance exponentielle en s'éloignant de l'interface qui caractérise une onde de surface.

2.4.5 Dans le cas du vide, on ne peut avoir de décroissance exponentielle de l'amplitude que si γ_1 est imaginaire. C'est le cas si $k_{\parallel} > \omega/c$.

2.4.6 Les relations de continuité de E_x et D_z donnent :

$$E_{x1} = E_{x2}, \quad E_{z1} = \varepsilon_m E_{z2}.$$

De plus, la condition $\text{div } \vec{E} = 0$ entraîne :

$$ik_{\parallel} E_{x1} + i\gamma_1 E_{z1} = 0, \quad ik_{\parallel} E_{x2} - i\gamma_2 E_{z2} = 0,$$

ce qui conduit à :

$$E_{x1} = -\frac{\gamma_1}{k_{\parallel}} E_{z1}, \quad E_{x2} = \frac{\gamma_2}{k_{\parallel}} E_{z2}.$$

Le rapport de ces deux dernières équations fournit la relation de dispersion demandée :

$$\varepsilon_m \gamma_1 + \gamma_2 = 0.$$

2.4.7 La relation de dispersion peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_m \gamma_1 = -\gamma_2.$$

En élevant au carré, on obtient :

$$\varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2 \right) = \varepsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} - k_{\parallel}^2.$$

ce qui conduit à la relation demandée :

$$\vec{k}_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + 1}.$$

2.4.8 En reportant l'expression de la constante diélectrique dans l'expression précédente, on obtient :

$$k_{\parallel} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}}.$$

Il existe deux branches $\omega(k_{\parallel})$ de sorte qu'il vaut mieux tracer dans un premier temps $k(\omega)$. La fonction est définie sur l'intervalle $[0, \omega_p/\sqrt{2}]$ et sur l'intervalle $[\omega_p, \infty[$. La courbe a une

asymptote à l'infini en $k_{\parallel} = \omega/\sqrt{2}c$. La courbe est tangente à la droite $k_{\parallel} = \omega/c$ à l'origine.

La branche d'énergie supérieure est située dans une zone pour laquelle $k < \omega/c$ de sorte que γ_1 est réel. Ce n'est pas une onde de surface.

La courbe $k(\omega)$ a une asymptote verticale en $\omega_p/\sqrt{2}$.

En revanche, la branche d'énergie inférieure est entièrement située dans la zone du plan $k_{\parallel} > \omega/c$. Cette dernière condition est satisfaite si $\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m+1} > 1$ ce qui n'est possible que si $\varepsilon_m < -1$.

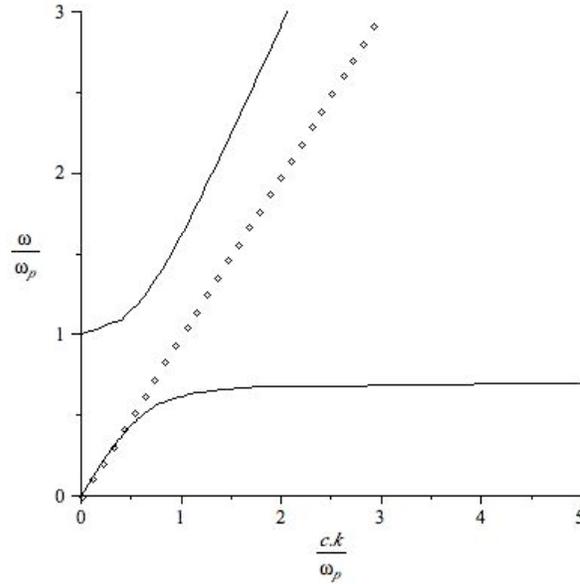


FIGURE 1 – Relation de dispersion d'un plasmon de surface se propageant le long d'une interface vide-métal. Cas du modèle de Drude sans pertes.

Remarque : On peut noter que dans la gamme de fréquences $\omega > \omega_p$, la permittivité est positive ce qui signifie que le métal se comporte comme un diélectrique. La branche supérieure correspond à la solution de $\varepsilon_m \gamma_1 - \gamma_2 = 0$ et non pas $\varepsilon_m \gamma_1 + \gamma_2 = 0$. Il s'agit du zéro du facteur de réflexion $r = \frac{\varepsilon_m \gamma_1 - \gamma_2}{\varepsilon_m \gamma_1 + \gamma_2}$ en polarisation TM, c'est-à-dire du lieu des angles de Brewster.

2.4.9 La dépendance en z des ondes est donnée par $\exp[i\gamma_1 z]$. Pour $k_{\parallel} \gg \omega/c$, on a $\gamma_1 \approx ik_{\parallel}$. La distance caractéristique de décroissance est donc $1/k_{\parallel}$.

2.4.10 Les plasmons de surface ont un vecteur d'onde k_{\parallel} qui satisfait à la condition $k_{\parallel} > \omega/c$. Le vecteur d'onde d'une onde incidente est de la forme $\frac{\omega}{c} \sin \theta_i$ où θ_i est l'angle d'incidence. Il est donc impossible de satisfaire à la condition d'égalité des composantes parallèles des vecteurs d'onde énoncée précédemment.

2.4.11 La fréquence visible est inférieure à la pulsation de l'asymptote donc il existe des plasmons de surface. Pour les exciter, il faut que le champ incident comporte des vecteurs d'onde suffisamment élevés. Le champ rayonné par un dipôle diverge en $1/r^3$ de sorte que son spectre comporte des vecteurs d'onde élevés.

2.4.12 Un état électromagnétique est caractérisé par la donnée du couple (k_{\parallel}, ω) . Il est clair sur la relation de dispersion qu'à la fréquence de l'asymptote $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, il y a un très grand nombre de solutions distinctes avec des valeurs de k différentes pour la même fréquence. Ceci conduit donc à un pic de la densité d'états.

2.4.13 La durée de vie d'un atome excité placé à quelques nanomètres de la surface va tendre vers zéro si la fréquence ω_{12} coïncide avec la valeur de l'asymptote.

Remarque : Si la fréquence ne coïncide pas avec l'énergie de transition, la durée de vie tend également vers zéro (mais un peu moins vite) du fait du transfert d'énergie vers les électrons. Ceci n'a pas été considéré ici. Il s'agit de processus purement dissipatifs. En revanche, lorsque le plasmon est excité, il s'agit d'un transfert d'énergie cohérent de sorte que l'on peut éventuellement faire rayonner cette énergie en texturant l'interface par exemple (rayure, réseau, etc)

3 Limite de résolution et microscopie de champ proche

3.1 Rayonnement en champ proche

3.1.1 L'expression du champ électrostatique $\vec{E}(\vec{r})$ pour $\omega = 0$ est donnée par :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\vec{u}(\vec{u} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{r^3} \quad (3)$$

3.1.2 L'expression du champ rayonné comporte des termes décroissant en $1/r, 1/kr^2, 1/k^2r^3$. Pour des distances telles que $kr \gg 1$ c'est-à-dire $r \ll \lambda/2\pi$, les termes en $1/k^2r^3$ dominent. La structure spatiale du champ est la même que dans le cas électrostatique. En revanche, il s'agit bien ici d'un champ dépendant du temps.

3.1.3 Le potentiel créé par une distribution de charges statique est :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz',$$

On remarque que lorsque la vitesse de la lumière tend vers l'infini, le retard qui apparaît dans le formule des potentiels retardés devient négligeable de sorte que la solution des potentiels retardés redonne la solution électrostatique (que l'on peut aussi appeler non retardée). Pour être plus précis, introduisons l'ordre de grandeur de L de l'extension du domaine borné. La solution non-retardée est alors correcte si le retard temporel L/c est plus petit que l'échelle de temps caractéristique de variation temporelle de la distribution de charges (une période par exemple).

On a alors :

$$\Phi(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz',$$

La structure spatiale du potentiel est la même que celle de la solution statique. Cependant, le potentiel et la densité de charge dépendent du temps.

3.1.4 Dans le cas monochromatique, l'amplitude complexe du potentiel est donnée par :

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \rho(\vec{r}') \frac{\exp[i\omega \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{c}]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz'.$$

La différence avec le cas statique est donnée par la présence du terme de retard $\exp[i\omega \frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{c}]$ qui prend ici la forme du terme de phase d'une onde sphérique. Lorsque ce terme vaut 1, on retrouve la structure du potentiel électrostatique. Ceci a lieu dans trois cas de figure : i) la pulsation est nulle, ii) la vitesse de la lumière tend vers l'infini, iii) $|\vec{r} - \vec{r}'| \ll \lambda/2\pi$.

La zone de champ proche correspond à la zone $|\vec{r} - \vec{r}'| \ll \lambda/2\pi$. Dans cette zone, on peut utiliser les expressions des champs électrostatiques.

3.1.5 Extension spatiale de la zone de champ proche. Calculons la valeur de $\lambda/2\pi$: visible : 100 nm

micro-ondes : Pour 1 GHz, $\lambda = 30\text{cm}$ de sorte que $\lambda/2\pi \approx 5\text{ cm}$.

grandes ondes : Pour 10 kHz, $\lambda = 3\text{ km}$ de sorte que $\lambda/2\pi \approx 500\text{ m}$.

3.2 Propagation dans le vide et super-résolution

3.2.1 Equation de propagation dans le vide satisfaite par le champ $\Psi(x, y, z, t)$:

$$\Delta\Psi(x, y, z, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2\Psi(x, y, z, t)}{\partial t^2} = 0.$$

3.2.2 En insérant dans l'équation de propagation la représentation intégrale proposée, puis en permutant dérivation et intégration, il vient :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta\Psi(x, y, z, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} \Psi(x, y, z, \omega) \right] \exp(-i\omega t) \frac{d\omega}{2\pi} = 0.$$

Puisque les fonctions $\exp(-i\omega t)$ forment une base, cette égalité entraîne l'annulation de l'intégrand ce qui conduit à l'équation de Helmholtz.

3.2.3 De la même façon, on introduit la représentation intégrale proposée dans l'équation de Helmholtz et on permute dérivation et intégration pour obtenir :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\partial^2\Psi(\alpha, \beta, z, \omega)}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2 \right) \Psi(\alpha, \beta, z, \omega) \right] \exp(i\alpha x + i\beta y) \frac{d\alpha}{2\pi} \frac{d\beta}{2\pi} = 0.$$

Puisque les fonctions $\exp(i\alpha x + i\beta y)$ forment une base, cette égalité entraîne l'annulation de l'intégrand ce qui conduit à l'équation demandée où $\gamma^2 = \omega^2/c^2 - \alpha^2 - \beta^2$.

3.2.4 La solution générale est

$$\Psi(\alpha, \beta, z, \omega) = A(\alpha, \beta, \omega) \exp(i\gamma z) + B(\alpha, \beta, \omega) \exp(-i\gamma z).$$

Il faut choisir la détermination de la racine carrée. On prend celle qui est indiquée dans l'énoncé un peu plus loin, $\text{Re}(\gamma) \geq 0$ et $\text{Im}(\gamma) \geq 0$.

3.2.5 La première condition est donnée par le comportement de l'onde à l'infini. On s'intéresse à un champ qui se propage dans le sens des z positifs. Si $\alpha^2 + \beta^2 < \omega^2/c^2$, l'onde est propagative de sorte que $B = 0$ pour ne conserver que les ondes se propageant vers les $z > 0$. Si $\alpha^2 + \beta^2 \geq \omega^2/c^2$, il faut éliminer l'onde exponentiellement croissante vers les $z > 0$ de sorte que là encore, $B = 0$.

La deuxième condition est donnée par la connaissance du champ en $z = 0$:

$$\Psi_0(x, y, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A(\alpha, \beta, 0, \omega) \exp(i\alpha x + i\beta y) \frac{d\alpha}{2\pi} \frac{d\beta}{2\pi},$$

ce qui indique que la constante recherchée est la transformée de Fourier du champ dans le plan $z = 0$:

$$A(\alpha, \beta, 0, \omega) = \Psi_0(\alpha, \beta, z, \omega).$$

3.2.6 En reportant cette expression dans l'équation de la question 3.2.3 de l'énoncé, on obtient en tout point de l'espace $z > 0$:

$$\Psi(x, y, z, \omega) = \int \frac{d\alpha}{2\pi} \int \frac{d\beta}{2\pi} \Psi_0(\alpha, \beta, \omega) \exp[i(\alpha x + \beta y + \gamma z)],$$

avec $\text{Re}(\gamma) \geq 0$ et $\text{Im}(\gamma) \geq 0$.

3.2.7 Un réseau ayant une période d plus petite que la longueur d'onde a un vecteur d'onde $2\pi/d$ plus grand que $2\pi/\lambda = \omega/c$. De ce fait, tous les ordres diffractés auront un vecteur d'onde $k_{inc} + p2\pi/d$ plus grand que ω/c . Tous les ordres diffractés sont donc évanescents à l'exception de l'ordre zéro.

Pour le réseau de période $d = 1.5\lambda$, on observera 3 ordres diffractés de vecteur d'onde $(+/- 2\pi/d, 0, \sqrt{\omega^2/c^2 - 4\pi^2/d^2})$ et $(0, 0, \omega/c)$.

3.2.8 Seuls les vecteurs d'onde inférieurs $\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} < \omega/c$ se propagent. Le vecteur d'onde de coupure est donc $2\pi/\lambda$.

3.2.9 Le produit des largeurs des supports des fonctions $f(x)$ et de sa transformée de Fourier $f(k_x)$ vérifie la condition $\Delta x \Delta k_x \geq 2\pi$. D'après ce qui précède, le vecteur d'onde k_x d'une onde pouvant se propager dans le vide varie entre $-2\pi/\lambda$ et $2\pi/\lambda$ de sorte que $\Delta k_x \approx 4\pi/\lambda$. On a donc $\Delta x \geq \lambda/2$. La limite de résolution est donnée par la demi longueur d'onde. Cette limite est fondamentale : elle est imposée par la propagation dans le vide qui joue le rôle d'un filtre passe bas. Elle est indépendante de tout instrument.

3.2.10 Si l'on travaille dans un liquide d'indice n , pour une fréquence donnée, le vecteur d'onde devient $n2\pi/\lambda$ de sorte que la longueur d'onde est divisée par n . La limite de résolution est alors fixée par λ/n . C'est le principe des objectifs à immersion.

3.2.11 Pour une longueur d'onde de 780 nm, il n'est pas possible d'espérer avoir un pixel plus petit que 390 nm. En pratique, il faut prévoir une distance minimale de séparation entre deux lignes de pixels. On peut donc considérer que l'on a un pixel pour $800 \times 800 \text{ nm}^2 = 6,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$. La surface est de $\pi R^2 = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ bits} = 2,2 \text{ Go}$. Ce chiffre est supérieur à la capacité des CD qui ont une capacité de 700 Mo. La différence provient de ce que l'on n'a pas retiré l'aire de la partie centrale d'une part, et de ce que l'on n'a pas pris en compte la part du volume consacrée aux redondances.

3.2.12 En utilisant une longueur d'onde de 405 nm, la surface d'un pixel est divisée par 4 de sorte que la capacité est multipliée par 4. C'est le principe du blu ray. De surcroît, les blu ray utilisent deux faces et deux profondeurs d'écriture de sorte que l'on gagne un deuxième facteur 4. On passe ainsi de un peu moins de 2 Go à 32 Go.

3.2.13 On considère maintenant le cas où l'onde plane monochromatique éclaire une ouverture carrée de côté $a \ll \lambda$ placée dans le plan $z = 0$. Le champ s'écrit sous la forme :

$$\Psi(x, y, z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\alpha}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\beta}{2\pi} \Psi_0 a^2 \frac{\sin\left(\frac{\alpha a}{2}\right)}{\frac{\alpha a}{2}} \frac{\sin\left(\frac{\beta a}{2}\right)}{\frac{\beta a}{2}} \exp(i\alpha x + i\beta y + i\gamma z)$$

Seules les fréquences spatiales inférieures à $2\pi/\lambda$ peuvent se propager. Or le spectre du champ diffracté par une ouverture de petite taille comporte des fréquences spatiales supérieures à cette valeur.

3.2.14 Le champ diffracté contient des ondes évanescentes. En plaçant un détecteur près de la surface, il est possible de les détecter.

Pour $\alpha^2 + \beta^2 \gg \omega^2/c^2$, nous avons $\gamma \approx ik$ avec $k = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$. L'amplitude de l'onde évanescente varie dans ce cas comme $\exp(-kz)$ de sorte que le vecteur d'onde de coupure est donné par $1/z$. Il s'en suit que la résolution est donnée par $\Delta x \approx 2\pi/(2/z) \approx z/\pi$.

Ce qui limite la résolution est la distance à laquelle on détecte les ondes évanescentes.

3.2.15 i) La discussion menée ici s'appuie uniquement sur l'équation de Helmholtz. Cette équation est valable en acoustique.

- ii) La vitesse du son est de 340 m.s^{-1} dans l'air et de 1500 m.s^{-1} dans l'eau.
- iii) L'énoncé suggérait de considérer une période de 1s qui conduit à une longueur d'onde d'environ 1500 m. La fréquence typique du son est plutôt de l'ordre du kHz ce qui conduit à 1,5 m.
- iv) En appliquant le critère de Rayleigh, on ne peut pas séparer deux objets séparés par une distance inférieure à la demi-longueur d'onde donc la limite de résolution devrait être de 0,75 m. Il est possible de dépasser cette limite de résolution car le stéthoscope du médecin est placé en champ proche et détecte les ondes évanescentes qui contiennent l'information sur les fréquences spatiales élevées.

4 Quelques propriétés optiques des nanoparticules

4.1 Polarisabilité d'une nanoparticule

4.1.1 Le cadre de cette question correspond au début de la troisième partie. Puisque la taille de la particule est petite par rapport à la longueur d'onde, les effets de retard sont négligeables. On a vu que dans ce cas, la structure spatiale du champ est la même que pour un problème électrostatique.

4.1.2 Le potentiel électrostatique satisfait à l'équation de Poisson

$$\Delta V(\vec{r}) = 0.$$

Les conditions aux limites sont la continuité du potentiel en $r = a$:

$$V_h(a) = V_m(a),$$

ainsi que la continuité de la composante radiale du vecteur \vec{D} en $r = a$:

$$\varepsilon_m \frac{\partial V_m}{\partial r} = \varepsilon_h \frac{\partial V_h}{\partial r}.$$

Remarque : Il faut également préciser les conditions à l'infini et à l'origine. Ces conditions étant déjà satisfaites par la solution générale proposée par l'énoncé, elles sont hors barème. Le comportement à l'infini est fixé par le potentiel imposé $-zE_{ext} = -rE_{ext} \cos(\theta)$. Enfin, l'absence de charge au centre de la particule fait que l'on élimine la solution divergente à l'origine dans le domaine $r < a$.

4.1.3 La forme proposée obéit à l'équation de Poisson. Elle ne diverge pas à l'origine et redonne le potentiel externe à l'infini. Il reste à imposer les deux conditions de continuité en $r = a$:

$$\begin{aligned} C_m a \cos(\theta) &= -E_{ext} a \cos(\theta) + \frac{C_h}{a^2} \cos(\theta) \\ \varepsilon_m C_m &= \varepsilon_h \left[-E_{ext} - \frac{2C_h}{a^3} \right] \end{aligned} \tag{4}$$

Par élimination, on en déduit

$$C_h = a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} E_{ext},$$

et

$$C_m = \frac{-3\varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} E_{ext}$$

4.1.4 Le champ dans la particule \vec{E}_{int} vaut :

$$\vec{E}_{int} = -\frac{\partial V_m}{\partial z} \vec{e}_z = -C_m \vec{e}_z = \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} \vec{E}_{ext}.$$

4.1.5 En identifiant $\frac{C_h \cos \theta}{r^2}$ avec un potentiel dipolaire $\frac{\alpha \varepsilon_0 E_{ext} \cos \theta}{4\pi \varepsilon_0 r^3}$, on trouve :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h}.$$

4.2 Résonance de plasmon de surface

4.2.1 Il y a résonance si le dénominateur s'annule. Ceci conduit à la condition $\varepsilon_m(\omega) + 2 = 0$ soit $\omega = \omega_p / \sqrt{3}$.

4.2.2 La condition donne maintenant :

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + 2 = 0.$$

La racine de partie réelle positive est

$$\omega = -i\frac{\gamma}{2} + \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \sqrt{1 - \frac{3\gamma^2}{4\omega_p^2}} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{3\gamma^2}{8\omega_p^2}\right) - i\frac{\gamma}{2}.$$

Remarque : la réponse $\frac{\omega_p}{\sqrt{3}} - i\frac{\gamma}{2}$ est correcte.

4.2.3 La polarisabilité s'écrit :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\omega_p^2}{\omega_p^2 - 3\omega^2 - 3i\omega\gamma} = -4\pi a^3 \frac{\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\omega\gamma}.$$

Au voisinage de $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$, la polarisabilité se met sous la forme :

$$\alpha \approx -\frac{2\pi a^3 \omega_0}{\omega - \omega_0 - i\gamma/2}.$$

Le module carré est alors donné par une lorentzienne :

$$|\alpha|^2 \approx \frac{(2\pi a^3)^2 \omega_0^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}$$

La largeur totale à mi-hauteur est donc γ . On en déduit le facteur de qualité

$$Q = \frac{\omega_p}{\gamma\sqrt{3}}.$$

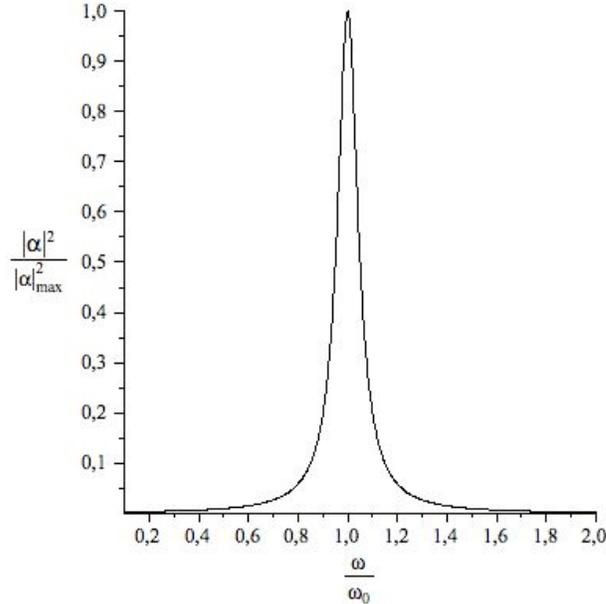


FIGURE 2 – Allure de la résonance plasmonique de la polarisabilité d’une nanoparticule métallique.

4.2.4 Le rapport des amplitudes du moment dipolaire à la résonance et à $\omega = 0$ est :

$$\frac{|p(\omega_0)|}{|p(0)|} = \frac{|\alpha(\omega_0)|}{|\alpha(0)|} = Q.$$

4.2.5 La puissance dissipée est donnée par la moyenne temporelle de $\vec{j} \cdot \vec{E}$. En notation complexe, on calcule donc $1/2 \text{Re}(\vec{j} \cdot \vec{E}^*)$. En utilisant l’identité vue précédemment entre \vec{j} et $-i\omega\vec{P} = -i\omega\varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)\vec{E}$, on obtient le résultat demandé :

$$\frac{\omega\varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon_m)}{2} |\vec{E}|^2.$$

4.2.6 La puissance moyenne temporelle absorbée P_{abs} par une nanoparticule éclairée par une onde plane électromagnétique monochromatique de pulsation ω dont l’amplitude est E_{inc} est donnée par

$$\begin{aligned}
P_{abs} &= \frac{4\pi a^3 \omega \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon_m)}{3} |\vec{E}_{int}|^2 \\
&= \frac{4\pi a^3 \omega \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon_m)}{3} \left| \frac{3}{\varepsilon_m + 2} \right|^2 |\vec{E}_{inc}|^2 \\
&= 6\pi a^3 \varepsilon_0 \omega \frac{\text{Im}(\varepsilon_m)}{|\varepsilon_m + 2|^2} |\vec{E}_{inc}|^2
\end{aligned}$$

4.2.7 La puissance absorbée peut se mettre sous la forme

$$P_{abs} = \frac{\varepsilon_0 c}{2} |E_{inc}|^2 \frac{12\pi a^3 \omega}{c} \frac{\text{Im}(\varepsilon_m)}{|\varepsilon_m + 2|^2}$$

de sorte que

$$\sigma_{abs} = \frac{12\pi a^3 \omega}{c} \frac{\text{Im}(\varepsilon_m)}{|\varepsilon_m + 2|^2}$$

Il apparaît que $a^3 \omega / c = 2\pi a^3 / \lambda$ est homogène à une surface.

4.2.8 La puissance moyenne diffusée est

$$P_{diff} = \frac{|\alpha|^2 \omega^4}{6\pi c^4} \left[\frac{\varepsilon_0 c |E_{inc}|^2}{2} \right].$$

La section efficace de diffusion peut se réécrire sous la forme :

$$\sigma_{diff} = \frac{|\alpha|^2 \omega^4}{6\pi c^4} = \frac{8\pi}{3} a^6 \frac{\omega^4}{c^4} \left| \frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} \right|^2.$$

4.2.9 Le rapport $\sigma_{diff} / \sigma_{abs}$ tend vers zéro comme a^3 lorsque le rayon tend vers zéro ce qui signifie que les petites particules sont purement absorbantes.

4.3 Application 1 : couleur des vitraux

4.3.1 i) le verre apparaît rouge car la nanoparticule absorbe à 350 nm. Si la résonance n'est pas très étroite, le bleu vert est absorbé de sorte que le rouge domine.

ii) La coloration par absorption a lieu de la même façon en transmission et en réflexion. On peut penser au cas de l'encre sur un transparent par exemple. La coloration par diffusion comme pour le bleu du ciel est au contraire différente suivant que l'on regarde en transmission ou en diffusion : le soleil apparaît rouge en transmission au soleil couchant tandis que le ciel est bleu.

Dans le cas du vase de Lycurgue, le phénomène de diffusion domine tandis que dans le cas de la Sainte Chapelle, l'absorption domine. Les nanoparticules du vase de Lycurgue sont donc plus grandes que 50 nm tandis que celles de la Sainte Chapelle sont plus petites.

iii) La coloration est due à l'excitation des plasmons. Dans le cas d'une surface plane, on a vu qu'ils ne peuvent pas être excités du fait de la condition d'accord de vecteur d'onde.

Remarque : sur un plan fondamental, l'invariance par translation de la surface se traduit par la conservation du vecteur d'onde parallèle à la surface. C'est une règle de sélection qui interdit l'excitation du plasmon de surface.

4.4 Application 2 : thérapie du cancer

4.4.1 L'énergie absorbée par une nanoparticule de section efficace σ_{abs} éclairée par un flux surfacique ϕ pendant une durée Δt est donnée par :

$$E = \sigma_{\text{abs}}\phi\Delta t.$$

4.4.2 On note n le nombre de particules par unité de volume. La puissance absorbée par nV particules sert à échauffer une masse d'eau ρV d'une quantité ΔT :

$$\rho V c_p \Delta T = nV \sigma_{\text{abs}} \phi \Delta t,$$

de sorte que

$$n = \frac{\rho c_p \Delta T}{\sigma_{\text{abs}} \phi \Delta t}.$$

4.4.3 Application numérique : $\Delta t = 200$ s, $\phi = 4$ W.cm⁻², $\sigma_{\text{abs}} = 4,00 \cdot 10^{-14}$ m².

$$n = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} (= 1,3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-3}).$$

4.4.4 En pratique, on éclaire le patient avec un faisceau de section d'environ 1 cm². Les expériences montrent que seule la zone éclairée conduit à une destruction des cellules. Montrer par un calcul d'ordre de grandeur que la chaleur n'a pas le temps de diffuser en dehors de la zone éclairée pendant la durée d'éclairement. Les propriétés thermiques des tissus seront assimilées aux propriétés thermiques de l'eau en première approximation.

L'ordre de grandeur de la distance sur laquelle la chaleur peut diffuser est donné par \sqrt{Dt} où D est la diffusivité thermique. On trouve 5,3 mm. Cette distance est inférieure à la taille du faisceau de sorte que la destruction se fait uniquement dans la zone éclairée.

5 Rayonnement thermique en champ proche

5.1 Rayonnement thermique dans le vide

5.1.1

$$U = \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2}{2} + \frac{\vec{B}^2}{2\mu_0}$$

5.1.2 L'ensemble représentatif adapté pour un système en contact avec un thermostat est l'ensemble canonique. La probabilité que le système occupe un état n d'énergie E_n est donnée par

$$P_n = \frac{\exp(-\beta E_n)}{Z},$$

où $\beta = 1/k_B T$ et Z est la fonction de partition.

5.1.3

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-(n + 1/2) \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] = \frac{\exp(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})} = \frac{1}{2\text{sh}(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})}.$$

5.1.4 L'énergie moyenne est donnée par :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} \right]$$

5.1.5 Pour chaque couple (\vec{k}, ω) , il existe deux polarisations possibles de sorte que la dégénérescence est 2.

5.1.6 La condition de périodicité suivant x par exemple impose $k_x L = p2\pi$, où p est un entier relatif. Le vecteur d'onde est donc de la forme $p\frac{2\pi}{L}$.

5.1.7 Par suite, un état occupe un volume élémentaire $8\pi^3/L^3$ dans l'espace des vecteurs d'ondes. Un volume $4\pi k^2 dk$ contient donc

$$2 \frac{4\pi k^2 dk L^3}{8\pi^3}$$

états distincts en prenant en compte le facteur 2 dû à la dégénérescence de polarisation. En utilisant, $ck = \omega$, on obtient la densité d'états par unité de volume :

$$g(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega.$$

5.1.8 La densité spectrale d'énergie est le produit de la densité d'états par l'énergie moyenne de chaque mode. On obtient directement le résultat demandé.

$$\frac{d\bar{U}}{d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \hbar\omega.$$

5.1.9 L'énergie électrique associée à la contribution de la composante E_x est donnée par

$$\frac{\varepsilon_0 E_x^2(t)}{2} = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_0^{\infty} G_{E_x}(\omega) d\omega$$

L'énergie moyenne associée au champ électrique est égale à l'énergie moyenne associée au champ magnétique. Chaque champ a 3 composantes indépendantes de sorte que l'énergie associée à la composante x du champ est un sixième de l'énergie totale. On a donc

$$\frac{\varepsilon_0}{2} \int_0^\infty G_{E_x}(\omega) d\omega = \frac{1}{6} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \hbar\omega d\omega$$

et finalement :

$$G_{E_x}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{3\varepsilon_0\pi^2c^3} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right]$$

5.2 Rayonnement thermique près d'une nanoparticule

5.2.1 La polarisabilité d'une nanoparticule diverge pour une fréquence telle que $\varepsilon(\omega) + 2 = 0$. En l'absence de pertes, cette condition conduit à :

$$\omega_r^2 = \frac{\varepsilon_\infty\omega_L^2 + 2\omega_T^2}{\varepsilon_\infty + 2}.$$

La largeur à mi-hauteur s'obtient en prenant en compte les pertes. On peut alors écrire le dénominateur de la polarisabilité sous la forme $(\varepsilon_\infty + 2)\omega^2 - (\varepsilon_\infty\omega_L^2 + 2\omega_T^2) + 2i\gamma\omega$. Au voisinage de la fréquence de résonance, le dénominateur est proportionnel à $\omega - \omega_r + i\gamma/(\varepsilon_\infty + 2)$ de sorte que la largeur totale à mi-hauteur est

$$\frac{2\gamma}{\varepsilon_\infty + 2}.$$

5.2.2 En se plaçant à une distance inférieure à $\lambda/2\pi$, le champ est dominé par la contribution électrostatique en $1/r^3$. Le champ s'écrit alors :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{3\vec{u}(\vec{p}(t) \cdot \vec{u}) - \vec{p}(t)}{r^3}$$

La valeur moyenne du carré du champ est donnée par :

$$\overline{\vec{E}^2(t)} = \frac{1}{16\pi^2\varepsilon_0^2} \frac{1}{r^6} \overline{[9p_u^2 + \vec{p}^2 - 6p_u^2]},$$

où $p_u = \vec{p} \cdot \vec{u}$. En notant que l'on a $\overline{p_x^2} = \overline{p_y^2} = \overline{p_z^2} = \overline{p_u^2}$, de par la symétrie sphérique du problème, on obtient finalement :

$$U = \varepsilon_0 \frac{\overline{\vec{E}^2(t)}}{2} = \int_0^\infty d\omega \frac{3}{8\pi^3} \frac{Im(\alpha)}{r^6\omega} = \int_0^\infty d\omega \frac{9}{2\pi^2} \left(\frac{a}{r}\right)^3 \frac{1}{r^3} \frac{Im(\varepsilon)}{|\varepsilon + 2|^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] \hbar$$

5.2.3 Le rapport entre la densité d'énergie électrique spectrale par unité de volume au voisinage de la particule et la densité d'énergie spectrale dans le vide est donné par :

$$\frac{a^3 \lambda^3}{r^6} \frac{9}{16\pi^3} \frac{Im(\varepsilon)}{|\varepsilon + 2|^2}.$$

Ce rapport d'énergie par unité de volume est également le rapport des densités d'états locales puisque la densité d'énergie est le produit de la densité d'états par l'énergie moyenne d'un mode.

Remarque : La quantité $Im(\varepsilon)$ est proportionnelle au taux d'absorption par unité de volume et est donc positive pour un milieu à l'équilibre. La formule simplifiée de l'énoncé ne vérifie pas cette propriété. La forme correcte est :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\omega^2 - \omega_L^2 + i\omega\gamma}{\omega^2 - \omega_T^2 + i\gamma\omega},$$

avec $\varepsilon_\infty = 6,8$, $\omega_L = 959 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_T = 779 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 11,7 \text{ cm}^{-1}$. Les pulsations sont exprimées en cm^{-1} , c'est-à-dire sous forme de nombres d'onde $\omega/2\pi c$.

5.2.4 Le rapport montre que pour une distance r de l'ordre du rayon a beaucoup plus petit que la longueur d'onde, le nombre sans dimension $\frac{a^3 \lambda^3}{r^6} \gg 1$. Par ailleurs, le facteur $\frac{Im(\varepsilon)}{|\varepsilon+2|^2}$ peut également présenter une résonance comme nous l'avons vu précédemment.

La densité d'états au voisinage d'une nanoparticule peut donc être beaucoup plus grande que dans le vide du fait du confinement spatial du champ (c'est analogue à l'effet de pointe pour un paratonnerre) et du fait de la résonance à la fréquence de résonance de la particule.

Remarque : La densité d'énergie du rayonnement thermique est donc plus grande de plusieurs ordres de grandeur que la densité d'énergie associée au rayonnement de corps noir lorsque l'on se place en champ proche. Ceci s'interprète par un accroissement de la densité d'états électromagnétiques. C'est l'existence de modes plasmoniques (qui sont des états couplés électrons-photons) qui rend possible l'augmentation de la densité d'états "électromagnétiques".

Dans le contexte de l'étude de la durée de vie d'un système à deux niveaux, ce rapport de densité d'états est appelé facteur de Purcell. On voit que deux facteurs concourent à l'augmentation de la densité d'états : un confinement des états dans l'espace des fréquences ce qui est décrit par le facteur de qualité et un confinement des états dans l'espace. Ce dernier point est inaccessible à des systèmes de type cavité résonante qui ont un volume minimal de l'ordre de $\lambda^3/8$.

5.2.5 Le spectre a une allure de lorentzienne de largeur donnée par $2\gamma/(\varepsilon + 2)$.

5.2.6 Du fait de la faible largeur en fréquence du spectre, le rayonnement est partiellement cohérent temporellement. La durée de cohérence est associée à l'inverse de γ . Ce temps de cohérence du rayonnement thermique est en fait fixé par la durée de vie de l'excitation de la résonance du mode propre de vibration de la nanoparticule. La largeur spectrale de la résonance

étant beaucoup plus faible que la largeur du spectre de Planck, le rayonnement thermique de la particule a une durée temporelle de cohérence beaucoup plus grande que celle d'un corps noir.

6 Modèle semi-classique des électrons

L'objet de cette partie est de déduire les équations classiques régissant le mouvement de l'électron en partant de la mécanique quantique. Ceci va permettre de montrer que le formalisme classique est correct pourvu que la masse de l'électron soit remplacée par une masse effective dont on va analyser l'origine. Cette approche est appelée modèle semi-classique des électrons. Le cadre dans lequel on se place est un modèle simplifié pour lequel on suppose que l'on peut traiter les électrons de façon indépendante. Afin de simplifier les écritures, nous allons nous limiter à un problème à une dimension. On notera $\Psi(x, t)$ la fonction d'onde décrivant un électron.

6.1 Description quantique de l'électron

6.1.1 La fonction d'onde d'un ensemble de fermions doit être antisymétrique dans l'échange de deux particules. De ce fait, il faut utiliser un déterminant de Slater. Lorsque l'on se ramène à l'étude d'un seul électron, on ne prend pas en compte ces effets.

6.1.2

$$H\Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

On cherche une solution sous la forme $\Psi_0 \exp(ikx - i\omega t)$ ce qui fournit la relation de dispersion

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega(k) = \mathcal{E}(k).$$

6.1.3 L'équation de Schrödinger s'écrit sous la forme :

$$i\hbar \frac{d|\Psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\Psi(t)\rangle,$$

de sorte que l'on obtient :

$$\langle \Psi(t) | \hat{H} = -i\hbar \frac{d\langle \Psi(t) |}{dt}.$$

où nous avons utilisé le fait que le hamiltonien est hermitien. L'identité demandée s'obtient en insérant ces deux expressions dans le calcul de la dérivée :

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \left\langle \frac{d\Psi(t)}{dt} | \hat{A} | \Psi(t) \right\rangle + \langle \Psi(t) | \hat{A} | \frac{d\Psi(t)}{dt} \rangle + \langle \Psi(t) | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi(t) \rangle.$$

6.1.4 Pour $\hat{A} = \hat{X}$, il vient $\frac{\partial \hat{X}}{\partial t} = 0$. Le commutateur $[\hat{X}, \hat{H}]$ s'écrit $[\hat{X}, \frac{\hat{P}_X^2}{2m}]$, car $[\hat{X}, V(\hat{X})] = 0$. Pour calculer $[\hat{X}, \frac{\hat{P}_X^2}{2m}]$, on peut par exemple partir du commutateur

$$\hat{X}\hat{P}_X - \hat{P}_X\hat{X} = i\hbar$$

et le multiplier soit à droite soit à gauche par \hat{P}_X pour obtenir :

$$\begin{aligned}\hat{X}\hat{P}_X^2 - \hat{P}_X\hat{X}\hat{P}_X &= i\hbar\hat{P}_X \\ \hat{P}_X\hat{X}\hat{P}_X - \hat{P}_X^2\hat{X} &= i\hbar\hat{P}_X.\end{aligned}$$

La somme des deux équations fournit alors l'identité

$$\hat{X}\hat{P}_X^2 - \hat{P}_X^2\hat{X} = 2i\hbar\hat{P}_X$$

Finalement, on obtient la relation demandée qui permet de retrouver l'équation de la mécanique classique.

Un calcul analogue donne la dérivée temporelle de la valeur moyenne de l'impulsion. On note tout d'abord que $\frac{\partial \hat{P}_X}{\partial t} = 0$. Il faut ensuite calculer le commutateur $[\hat{P}_X, V(\hat{X})]$ car $[\hat{P}_X, \hat{P}_X^2] = 0$.

$$\langle \Psi | \hat{P}_X V - V \hat{P}_X | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X} V - V \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial X} \right] | \Psi \rangle$$

En reportant cette égalité dans le théorème d'Ehrenfest, on trouve la relation demandée.

6.2 Approximation semi-classique

6.2.1 Pour que l'impulsion et l'énergie de la particule soit bien définies, il faut que l'extension Δk_x soit petite par rapport à π/a qui est la limite de la zone de Brillouin. Il en résulte que l'extension Δx doit être grande devant $2a$ puisque $\Delta x \Delta k_x \geq 2\pi$.

6.2.2 La question est de savoir si la valeur moyenne de la dérivée est égale à la valeur de la dérivée prise au point moyen du paquet d'ondes. L'égalité est toujours vraie si le potentiel est linéaire. S'il ne l'est pas, on peut faire un développement de Taylor qui le linéarise. Si le potentiel varie lentement à l'échelle de la taille du paquet d'ondes, le développement de Taylor à l'ordre un est précis et le résultat est correct.

6.2.3 Le potentiel électromagnétique varie à l'échelle de la longueur d'ondes. Pour du rayonnement visible, l'échelle de longueur caractéristique est donc le micromètre qui est très grand devant le paramètre de maille d'un cristal. L'approximation est donc excellente. En revanche, le potentiel dû aux ions du réseau varie à l'échelle du paramètre de maille de sorte que l'approximation est impossible.

6.2.4 Le résultat donné est la vitesse de groupe. La vitesse de groupe est par définition la vitesse du centre d'un paquet d'ondes.

6.2.5 L'énergie est $E[k_0(t)]$. Une variation d'énergie due au travail de la force F_x peut s'écrire de deux façons :

$$\begin{aligned}
 dE &= F_x v dt = F_x \frac{\partial \omega}{\partial k} dt \\
 &= \frac{\partial E}{\partial k} \frac{dk_0}{dt} dt \\
 &= \hbar \frac{\partial \omega}{\partial k} \frac{dk_0}{dt} dt
 \end{aligned} \tag{5}$$

Par comparaison, on obtient $F_x = \hbar \frac{dk_0}{dt}$.

Remarque : Ce calcul montre un résultat qui peut paraître évident : lorsqu'un électron se déplace sous l'effet du champ électromagnétique, il acquiert de l'énergie comme on vient de le calculer. Le résultat du calcul classique qui donne une vitesse constante du fait de la présence de la force dissipative peut pourtant inciter à oublier cet échange d'énergie. Cette énergie est faible de sorte que l'électron reste dans la bande qu'il occupe et ne peut pas passer dans une bande d'énergie supérieure. Dans le cas d'un électron appartenant à une bande pleine, tous les états sont déjà occupés de sorte que le principe d'exclusion de Pauli interdit ce processus. C'est ceci qui explique que les bandes pleines ne contribuent pas au courant. Seule la bande d'énergie la plus élevée est susceptible de participer au courant. Ceci explique son nom de bande de conduction. C'est cet effet quantique qui justifie l'hypothèse de Drude qui consiste à considérer que seul un électron par atome d'argent participe à la conduction.

6.2.6 La vitesse ne dépend du temps que par l'intermédiaire du point $k_0(t)$ où elle est évaluée. On a donc :

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle v \rangle}{dt} &= \frac{\partial}{\partial k} \langle v \rangle \frac{dk_0}{dt} \\
 &= \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \frac{dk_0}{dt} \\
 &= \frac{\partial^2 \omega}{\partial k^2} \frac{F}{\hbar}
 \end{aligned} \tag{6}$$

6.2.7 Dans le cas d'un électron dans un potentiel uniforme, la relation de dispersion est $\hbar \omega = \hbar^2 k^2 / 2m$ de sorte que la dérivée seconde conduit à $m_{eff} = m$. On retrouve ainsi le résultat habituel.

6.2.8 En bord de zone de Brillouin ($k = \pm \pi/a$), deux branches de la relation de dispersion se croisent en l'absence d'un potentiel périodique.

En présence d'un potentiel de couplage, les deux branches se repoussent (on parle d'anticroisement) ce qui conduit à l'apparition d'une bande interdite (voir figure 3). La courbure est alors négative pour la branche inférieure ce qui signifie que la masse effective est négative. Cette masse négative indique que lorsque la force est orientée vers les x positifs, la particule se déplace vers les x négatifs. Ceci est la manifestation du comportement ondulatoire de l'électron.

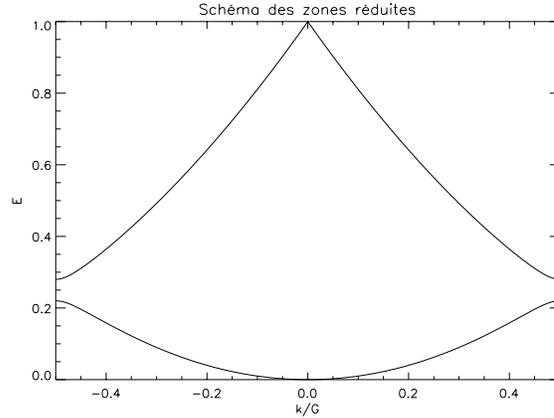


FIGURE 3 – Relation de dispersion d'un électron libre dans la première zone de Brillouin. On a noté $G = 2\pi/a$. La bande inférieure présente une courbure positive au centre (point Γ) et une courbure négative en bord de zone de Brillouin (point X en $k = \pm\pi/a$)

L'onde associée à l'électron subit alors une réflexion de Bragg sur le potentiel périodique créé par les charges du réseau cristallin.

Comme le phénomène de réflexion est indépendant du sens de propagation, les électrons sont également réfléchis lorsqu'ils se déplacent vers les x négatifs. On aboutit donc à une oscillation des électrons qui est appelée oscillation de Bloch. En pratique, on ne peut pas observer cette oscillation avec des électrons car la période d'oscillation est plus longue que le temps de relaxation des électrons. En revanche, ces oscillations ont été observées avec des atomes froids dans un potentiel de force périodique créé par un système de franges lumineuses. (M. Ben Dahan et al., Phys.Rev.Lett. 76, p 4508 (1996))