

Caractérisation de particules et de pores à l'échelle nanométrique

I. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

I.1. Interaction d'une onde électromagnétique avec un électron libre

- I.1.1. L'équation du mouvement est $m_e \ddot{\delta} = -eE_o \exp(i\omega t) \hat{e}_z$ (l'électron est à l'origine et le champ est uniforme, ce que l'on montre à la question suivante). Une solution est trouvée en intégrant deux fois par rapport au temps, ce qui fournit $\delta = \frac{eE_o}{m_e \omega^2} \exp(i\omega t) \hat{e}_z$. On ne s'intéresse pas à la solution générale qui contient un terme de mouvement rectiligne uniforme de l'électron.

- I.1.2. Application numérique : $\delta_0 = 1,9 \cdot 10^{-25} \text{ m}$! $\delta_0/\lambda = 1,9 \cdot 10^{-15}$. Le mouvement dû au champ électrique de l'onde est négligeable devant la longueur d'onde. L'électron est soumis à un champ uniforme.

- I.1.3. La pulsation vaut $\omega = 1,9 \cdot 10^{19} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et $\omega_0 = 2,1 \cdot 10^{16} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, soit $\omega_0 \ll \omega$. L'interaction de l'électron avec l'onde a des effets très rapides devant la durée du mouvement de rotation. On peut considérer que durant une période du mouvement dû à l'interaction, l'électron ne parcourt qu'une portion infime de sa trajectoire autour du noyau. Le noyau ne perturbe pas l'interaction entre l'électron et les rayons X.

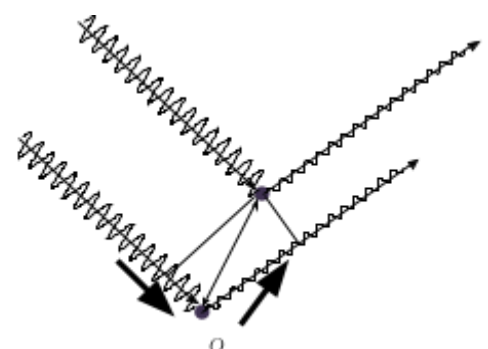
- I.1.4. Cours : les expressions sont valables dans le domaine de rayonnement, c'est-à-dire dans la zone où $r \gg \lambda$. La dépendance en $t - r/c$ est $\exp i\omega(t - r/c) = \exp i(\omega t - kr)$ avec $k = \omega/c$.

- I.1.5. Avec les expressions proposées, on obtient $E_1(M) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} \frac{E_o}{r} \exp[i\omega(t - r/c)] \sin\theta_{e_0}$ soit $b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$. C'est l'ordre de grandeur d'un noyau atomique.

- I.1.6. L'amplitude du champ rayonné est inversement proportionnelle à la masse. Comme la masse du noyau est au moins 2000 fois plus grande (1836 fois dans le cas de l'hydrogène) que celle de l'électron, le champ rayonné par le noyau est négligeable devant celui rayonné par l'électron.

I.2. Diffusion par un ensemble d'électrons

- I.2.1. Il s'agit d'exprimer le déphasage entre les champs diffusés par deux électrons : $\Delta\phi = k\hat{e}_r \cdot \vec{r}_j - \vec{k} \cdot \vec{r}_j = (\vec{k}\hat{e}_r - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j$. Le champ diffusé par l'électron en O est $E_1(M)$, le champ diffusé par l'électron en $\vec{r}_j$ est alors



$\vec{E}_1(M) \exp i \Delta \varphi = \vec{E}_1(M) \exp i \left(k \vec{e}_r - \vec{k} \right) \cdot \vec{r}_j$. Le champ total est la somme des champs rayonnés par les N électrons.

I.2.2. $q^2 = \left(k \vec{e}_r - \vec{k} \right)^2 = k^2 + k^2 - 2k\vec{k} \cdot \vec{e}_r = 2k^2 (1 - \cos \beta) = 4k^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}$ d'où $q = \frac{4\pi}{\lambda} \left| \sin \frac{\beta}{2} \right|$

I.2.3. La puissance reçue par le détecteur est $\delta P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \left| \vec{E}_1(M) \right|^2 \delta S_M$ d'où

$$\sigma(\vec{q}) = \frac{\delta P}{I_0 \delta \Omega} = (b \sin \theta)^2 \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2$$

I.2.4.

$$\begin{aligned} \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 &= \left(\sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right) \overline{\left(\sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right)} = \left(\sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right) \left(\sum_{k=1}^N \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}_k) \right) \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) = N + \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ j \neq k}}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) \end{aligned}$$

Le terme N est obtenu pour le cas $i = k$. Le second terme est une somme de nombres complexes de module 1 et répartis sur le cercle unité.

Si $\left\| \vec{q} \cdot \vec{r}_{jk} \right\| \ll 1$, ces nombres complexes sont répartis uniformément, leur somme est nulle : $\left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 = N$. On reçoit la somme des intensités diffusées par chaque électron, le terme d'interférence est nul en moyenne.

Si $\left\| \vec{q} \cdot \vec{r}_{jk} \right\| \gg 1$, $\left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{jk}) = N^2$. On reçoit l'intensité due aux interférences constructives des ondes individuelles. Le déphasage entre ces ondes est faible. Tout se passe comme si les électrons étaient tous confondus en un seul point. On ne peut pas voir le détail de leur répartition.

I.2.5. D'après la question précédente, il faut $\left\| \vec{q} \cdot \vec{r}_{jk} \right\| \gg 1$ d'où $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\beta}{2} \gg \frac{1}{10 \text{ nm}}$ soit $\beta = 0,1^\circ$

La résolution angulaire doit être grande puisque l'information sur la position des diffuseurs est obtenue au voisinage d'un angle de $0,1^\circ$.

I.3. Diffusion par une suspension diluée de nanoparticules

I.3.1.

$$\begin{aligned}
\iiint_{R+V_p} (\rho_1 + \Delta\rho) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r &= \iiint_{R+V_p} \rho_1 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r + \iiint_{R+V_p} \Delta\rho \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \\
&= \rho_1 \iiint_{R+V_p} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r + \Delta\rho \iiint_{R+V_p} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \\
&= \rho_1 \iiint_{R+V_p} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r + \Delta\rho \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) \iiint_{V_p} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \\
&= \rho_1 \iiint_{R+V_p} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r + \Delta\rho \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}) g(\vec{q})
\end{aligned}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}
\iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r &= \rho_1 \iiint_V \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r + \Delta\rho g(\vec{q}) \sum_{j=1}^n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \Delta\rho g(\vec{q}) \sum_{j=1}^n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \\
\left| \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \right|^2 &= \Delta\rho^2 |g(\vec{q})|^2 \left| \sum_{j=1}^n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \right|^2 = \Delta\rho^2 |g(\vec{q})|^2 n \quad \text{car } \left\| \vec{q} \cdot \vec{R}_j \right\| \ll 1 \\
\text{puis} \quad & \\
\text{d'où le résultat.} &
\end{aligned}$$

I.3.2.

$$\begin{aligned}
g(\vec{q}) &= \iiint_{\text{sphère}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r = \int_{r=0}^R \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(iqr \cos \theta) r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr = 2\pi \int_{r=0}^R \int_{\theta=0}^{\pi} r^2 \sin \theta \exp(iqr \cos \theta) d\theta dr \\
&= \frac{4\pi}{q} \int_{r=0}^R r \sin qr dr = \frac{4\pi}{q^3} \int_0^{qR} x \sin x dx = \frac{4\pi}{q^3} (\sin qR - qR \cos qR)
\end{aligned}$$

I.3.3.

$$\begin{aligned}
\sin x - x \cos x &\approx \frac{1}{3} x^3 - \frac{1}{30} x^5 \quad \text{d'où} \\
g(\vec{q}) &= \frac{4\pi}{q^3} (\sin qR - qR \cos qR) \approx \frac{4\pi}{3} R^3 \left(1 - \frac{q^2 R^2}{10} \right) = V_p \left(1 - \frac{q^2 R^2}{10} \right) \quad \text{d'où} \\
|g(\vec{q})|^2 &= V_p^2 \left(1 - \frac{q^2 R^2}{10} \right)^2 \approx V_p^2 \left(1 - \frac{q^2 R^2}{5} \right), \quad \text{ce qui est bien le développement à l'ordre 2 de l'exponentielle de la question.}
\end{aligned}$$

I.3.4. Si $qR \gg 1$, $g(\vec{q}) = \frac{4\pi}{q^3} (\sin qR - qR \cos qR) \approx -\frac{4\pi R}{q^2} \cos qR$ d'où :

$$J(\vec{q}) = (n/V) b^2 (\Delta\rho)^2 8\pi^2 R^2 / q^4 \cos^2 qR = (S/V) b^2 (\Delta\rho)^2 2\pi \frac{\cos^2 qR}{q^4}$$

I.3.5. La moyenne est $m = \frac{\sum S \cos^2 qR}{\sum S}$ d'où $J(\vec{q}) = (m \sum S/V) b^2 (\Delta\rho)^2 2\pi \frac{1}{q^4}$.

I.3.6. Considérons deux ordres de grandeur : les particules de rayon R_1 et les agrégats de rayon $R_2 > R_1$. Les petites valeurs de q décrivent l'échelle R_2 , les grandes valeurs l'échelle R_1 .

- $q < 0,004 \text{ nm}^{-1}$: droite de pente -4 . C'est le domaine de Porot pour les agrégats.
- $0,004 \text{ nm}^{-1} < q < 0,04 \text{ nm}^{-1}$: c'est le domaine de Guinier pour les particules.

- $0,04 \text{ nm}^{-1} < q$: domaine de Porot pour les particules.

Dans le domaine de transition entre les régimes de Guinier et Porot, $q_{\text{transition}} R_f = 1$, on lit $q_{\text{transition}} = 0,03 \text{ nm}^{-1}$ ce qui permet d'estimer $R_f = 30 \text{ nm}$.

II. ISOTHERME D'ABSORPTION

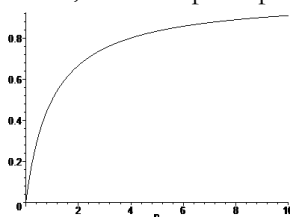
II.1. Modèle de Langmuir de l'adsorption monocouche

$$K(T) = \frac{[sm_A]_S}{a(m_G)[s_0]_S} = \frac{N_{Ad}/S}{\frac{p}{p_o} \frac{N_S - N_{Ad}}{S}} = \frac{\tau p_o}{p(1-\tau)}$$

- II.1.1. L'équilibre $s_0 + m_G = sm_A$ a pour constante d'équilibre :
où l'indice $[_]_S$ désigne une concentration surfacique.

- II.1.2. $\Delta_r H^\circ(T) < 0$. On écrit la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. $K(T)$ est une fonction décroissante de la température.

- II.1.3. La courbe théorique, tracée ci-dessous, ne correspond pas à l'expérience.



II.2. Théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller) de l'adsorption multicouche

- II.2.1. Les interactions surface-molécule (première couche) sont différentes des interactions molécule-molécule (autres couches), interactions responsables des constantes d'équilibre.

- II.2.2. La relation de récurrence implique $\theta_n = C(bp)^n \theta_0$ pour $n > 1$.

- II.2.3. D'après la définition d'une proportion, $\sum_{n=0}^{\infty} \theta_n = 1$ d'où $\theta_0 + C\theta_0 \sum_{n=1}^{\infty} (bp)^n = 1$ puis
- $$\theta_0 \left(1 + C \frac{bp}{1-bp} \right) = 1 \quad \text{et} \quad \theta_0 = \frac{1-bp}{1+(C-1)bp}.$$

- II.2.4. Le taux de couverture est donné par :

$$\begin{aligned} \tau = \sum_{n=0}^{\infty} n\theta_n &= C\theta_0 \sum_{n=0}^{\infty} n(bp)^n = C\theta_0 (bp) \frac{d}{d(bp)} \sum_{n=0}^{\infty} (bp)^n = C\theta_0 (bp) \frac{d}{d(bp)} \frac{1}{1-bp} \\ &= \frac{bp}{1-bp} \frac{C}{1+(C-1)bp} \end{aligned}$$

Le liquide correspond à un taux de couverture très grand ($N_{Ad} \approx 10^{24}$) voire illimité en théorie, ce qui est vérifié pour $bp_S \rightarrow 1$.

- II.2.5. La pente est estimée à $0,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, l'ordonnée à l'origine à $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ce qui permet de calculer $C = 100$ et $v_S = 50 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.
 50 cm^3 de diazote liquide ont une masse de $0,05 \times 0,81 \text{ kg}$ et contiennent $0,05 \times 0,81 \times 0,028 \times 6,0 \cdot 10^{23}$ molécules. Une couche monomoléculaire de ces molécules s'étend sur une aire égale à $0,05 \times 0,81 \times 0,028 \times 6,0 \cdot 10^{23} \times 0,16 \text{ nm}^2$, soit 110 m^2 .

La surface spécifique est donc $\Sigma = 110 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (pour information, sur charbon activé, $\Sigma = 3000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

III. CONDENSATION CAPILLAIRE

III.1. $[Y] = [\text{pression}] \times [\text{longueur}] = [\text{force}] \times [\text{longueur}]^{-1}$

III.2. Pour un gaz parfait,
$$\mu_G(T, p_G) = \mu_G(T, p_0) + RT \ln \frac{p_G}{p_0}$$

III.3. À l'équilibre, $\mu_G(T, p_G) = \mu_L(T, p_L)$ d'où
$$\mu_G(T, p_0) + RT \ln \frac{p_G}{p_0} = \mu_L(T, p_0) + v_L(p_L - p_0)$$

III.4. Pour r infini, le gaz est en équilibre avec son liquide, la surface du liquide étant plane. La pression du gaz est alors, par définition, la pression de vapeur saturante.

III.5. Pour r infini,
$$\mu_G(T, p_0) + RT \ln \frac{p_s}{p_0} = \mu_L(T, p_0) + v_L(p_s - p_0)$$
 puis pour r fini,
$$\mu_G(T, p_0) + RT \ln \frac{p_G(r)}{p_0} = \mu_L(T, p_0) + v_L \left(p_G(r) - \frac{2\gamma}{r} - p_0 \right)$$
, d'où :
$$RT \ln \frac{p_G(r)}{p_s} = v_L \left(p_G(r) - \frac{2\gamma}{r} - p_s \right)$$

III.6. L'approximation consiste à vérifier que $p_G - p_s \ll \frac{2\gamma}{r}$.

Dans ce cas, $p_G(r) = p_s \exp(-2\gamma v_L / R_{GP} T r)$ d'où $r_0 = \frac{2\gamma v_L}{R_{GP} T}$.

III.7. A.N. $r_0 = 1$ nm.

Dépendance par rapport à la taille des pores :

r (nm)	5	10	100
p_G/p_s	0,82	0,9	0,99

III.8. La condensation capillaire s'observe lorsque la courbe $v_A(p)$ croît brusquement (les pores se remplissent). Ce phénomène a lieu pour $p/p_s = 0,85$, ce qui correspond à un rayon moyen $r = 6$ nm. Le rayon des pores est donc de l'ordre de 10 nm.