



**MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE,  
DE LA JEUNESSE  
ET DES SPORTS**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

## **Concours externe du Capes et Cafep-Capes**

### **Section physique - chimie**

#### **Exemple de sujet pour l'épreuve écrite disciplinaire**

À compter de la session 2022, les épreuves du concours externe du Capes et du Cafep-Capes sont modifiées. [L'arrêté du 25 janvier 2021](#), publié au journal officiel du 29 janvier 2021, fixe les modalités d'organisation du concours et décrit le nouveau schéma des épreuves.

Durée: cinq heures. Coefficient 2.

### **Remarques générales**

*Les questions proposées sont de natures variées. Le barème tient compte de la durée nécessaire à la résolution des différentes questions.*

*Si vous repérez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, vous devez le signaler très lisiblement sur votre copie, en proposer la correction et poursuivre l'épreuve en conséquence. De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, vous devez la (ou les) mentionner explicitement.*

*NB : Conformément au principe d'anonymat, votre copie ne doit comporter aucun signe distinctif, tel que nom, signature, origine, etc. Si le travail qui vous est demandé consiste notamment en la rédaction d'un projet ou d'une note, vous devrez impérativement vous abstenir de la signer ou de l'identifier.*

*Le sujet est constitué de deux parties d'importances égales, l'une à dominante chimie, l'autre à dominante physique. Les deux parties sont indépendantes, peuvent être traitées indépendamment l'une de l'autre et doivent être rédigées sur des copies différentes.*

## **Partie I : Le Ribose : structure et implication dans la chimie thérapeutique**

- I. Étude du ribose.
- II. Hémisynthèse d'un antiviral à base de ribose, le Remdesivir.
- III. Etude spectroscopique de l'uridine, nucléoside de l'ARN humain.

ANNEXE 1 : Données physicochimiques.

ANNEXE 2 : Table simplifiée de déplacement chimique RMN  $^1\text{H}$ .

## **Partie II : À la recherche du laser bleu**

- I. Puits quantique de la diode
- II. Une technique d'élaboration, l'épitaxie par jets moléculaires
- III. Microscopie à force atomique

# Le Ribose : structure et implication dans la chimie thérapeutique

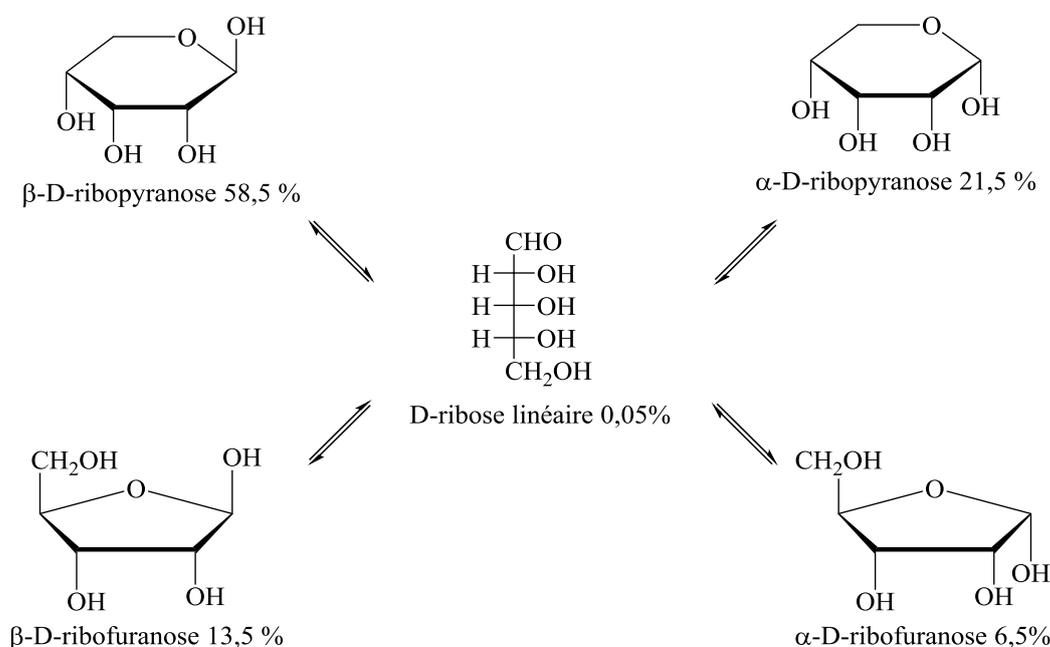
Depuis le début de l'année 2020, l'humanité doit faire face à une pandémie virale très contagieuse, obligeant la plupart des pays touchés à mettre en place un ralentissement des activités, voire un confinement des populations. Pour combattre SARS-CoV-2, à l'origine de la troisième épidémie de coronavirus de ce siècle, deux approches complémentaires sont envisageables : le traitement avec un antiviral chimique et la vaccination.

Ce sujet s'attache à étudier le ribose, brique élémentaire que l'on retrouve dans le Remdesivir (antiviral largement testé dans la lutte contre les coronavirus) mais aussi dans la structure des ARN messagers, mis à profit pour l'obtention du premier vaccin anti-covid. Après une succincte étude du ribose, la seconde partie de ce sujet est consacrée à la première étape de synthèse du Remdesivir, tandis que la troisième et dernière partie de ce sujet traite de l'uridine, nucléoside constitutif de l'ARN messager.

*L'ensemble des parties et sous-parties de ce sujet sont indépendantes et peuvent donc être traitées séparément.*

## I. Étude du ribose.

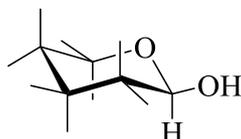
Le ribose est un sucre de formule brute  $C_5H_{10}O_5$  existant, à l'équilibre en solution aqueuse, sous cinq formes différentes : une linéaire, deux présentant un cycle à cinq chaînons (furanose) et deux présentant un cycle à six chaînons (pyranose), telles que représentées dans la figure **FC1**.



**Figure FC1 :** Formes et composition tautomériques du ribose dissous dans de l'eau deutérée à 31°C <sup>[1]</sup>

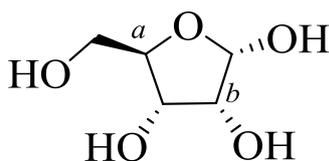
<sup>[1]</sup> S. David Chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres ; InterÉditions / CNRS Éditions ; p15

- Q1.** Préciser le nom de la représentation utilisée pour représenter le D-ribose linéaire au centre de la figure **FC1**. Indiquer ce que conventionnellement désigne la lettre « D » dans la dénomination du D-ribose. Donner la structure du D-ribose linéaire en utilisant la projection de Cram.
- Q2.** Recopier et compléter la structure du  $\beta$ -D-ribopyranose en conformation chaise proposée dans la figure **FC2**, en explicitant la réponse.



**Figure FC2 :** Représentation du  $\beta$ -D-ribopyranose en conformation chaise à compléter

- Q3.** Indiquer les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques notés *a* et *b* sur la figure **FC3**. Expliciter, dans le cas de l'atome de carbone *a*, les règles qui prévalent à l'établissement des ordres de priorité des substituants.



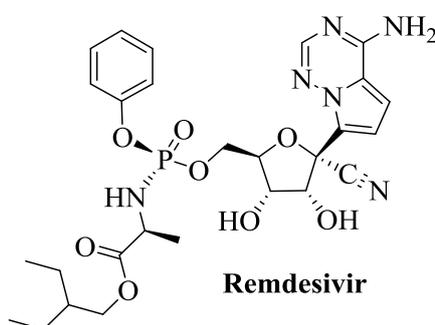
**Figure FC3 :** Représentation du  $\alpha$ -D-ribofuranose

- Q4.** Écrire le mécanisme de la réaction d'épimérisation du  $\alpha$ -D-ribofuranose en  $\beta$ -D-ribofuranose en milieu acide et aqueux.

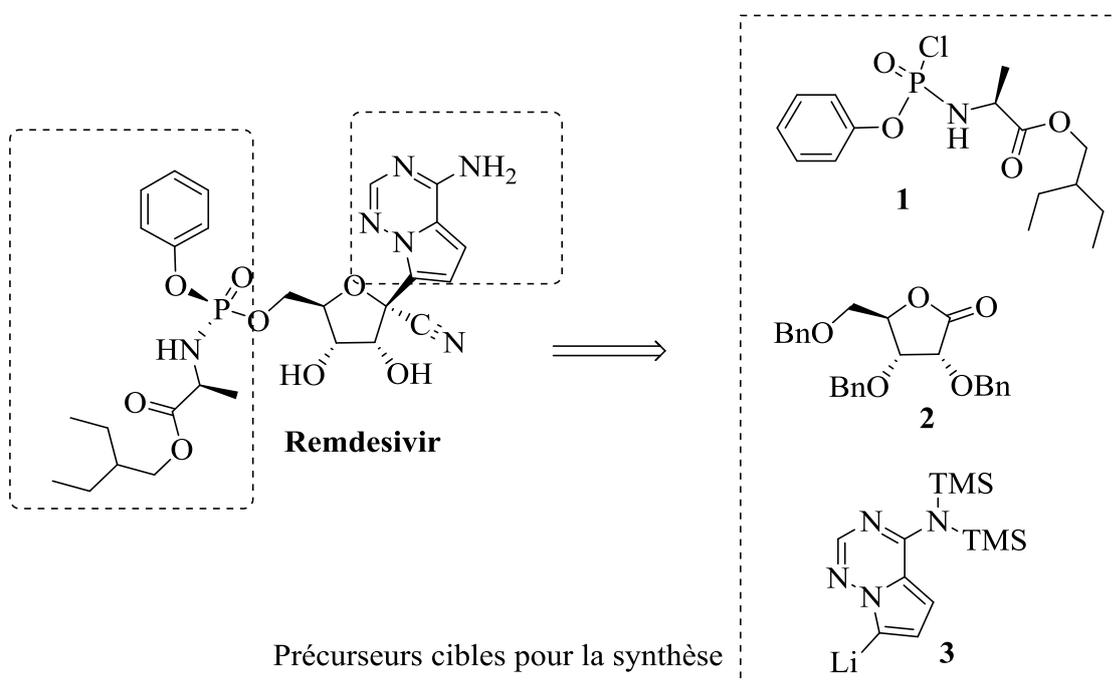
## II. Hémisynthèse d'un antiviral à base de ribose, le Remdesivir.

La molécule nommée Remdesivir (figure **FC4**) est le principe actif d'un médicament antiviral, commercialisé en Europe depuis juillet 2020 et qui a fait l'objet durant l'année 2020 d'études sur son utilité potentielle pour certains patients atteints d'infection sévère à SARS-CoV-2. Sa structure est relativement complexe du fait du grand nombre d'atomes de carbone asymétriques constituant la molécule. Une stratégie d'hémisynthèse a donc été privilégiée : partir d'une molécule naturelle, le ribose, possédant déjà un grand nombre d'atomes de carbone asymétriques.

Cette seconde partie traite de la synthèse de la molécule notée **2**, intermédiaire de synthèse du Remdesivir d'importance capital et identifié dans le schéma de rétrosynthèse de la figure **FC5**. Le groupement noté « Bn » identifie le groupement benzyle de formule semi-développée  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ .



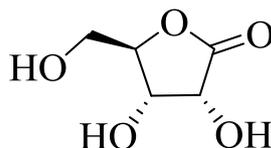
**Figure FC4 :** Structure chimique du Remdesivir.



**Figure FC5 :** Schéma rétrosynthétique du Remdesivir

## II.1. Obtention de la molécule précurseur noté 2.

L'obtention de la molécule **2** identifiée dans la figure **FC5** est l'objet de cette partie de sujet. Ce précurseur est un dérivé de la ribonolactone (figure **FC6**), elle-même obtenue à partir du ribose par oxydo-réduction à l'aide de dibrome pur, selon le protocole présenté dans le document **DC1**. L'allure du diagramme potentiel-pH simplifié de l'élément Brome est présentée dans la figure **FC7**. Seules les espèces  $\text{Br}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Br}^-(\text{aq})$ ,  $\text{BrO}_3^-(\text{aq})$ , et  $\text{HBrO}_3(\text{aq})$  sont considérées dans ce diagramme. Toutes les espèces sont incolores sauf le dibrome : pur, c'est un liquide de couleur rouge très volatile ; en solution, il forme un mélange orange intense.



**Figure FC6** : Structure chimique de la ribonolactone

### **Document DC1** : Protocole de synthèse de la ribonolactone <sup>[2]</sup>

Soit la solution **S1** composée de D-ribose ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  ; 10 g ; 66,7 mmol) et d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$  ; 11,2 g ; 0,13 mol, 2 équivalents) dissous à température ambiante dans 60 mL d'eau.

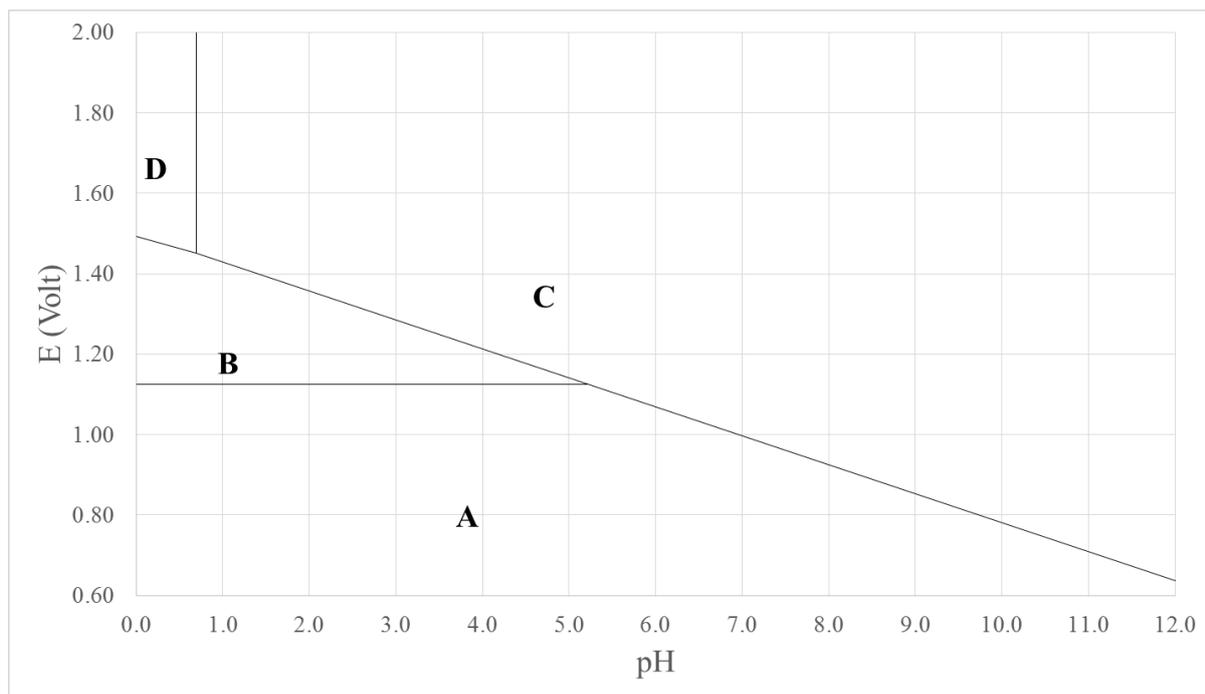
La solution **S1** est refroidie dans un bain d'eau glacée. Il lui est ajouté du dibrome ( $\text{Br}_2$  (l), 11,2 g ; 70 mmol, 1,05 équivalent) sous vive agitation à une vitesse d'environ 2 gouttes par seconde de telle sorte que la température de réaction ne dépasse pas 5°C. La solution orangée **S2** ainsi obtenue est agitée pendant 50 minutes supplémentaires.

À l'issue de l'agitation, de l'hydrogénosulfite de sodium solide ( $\text{NaHSO}_3$ , 0,65 g, 6,3 mmol) est enfin ajouté à la solution **S2** ce qui conduit à la disparition de sa coloration orangée.

Cette solution aqueuse limpide est concentrée sous pression réduite à 60°C ; de l'éthanol absolu (40 mL) et du toluène (10 mL) sont ajoutés pour donner une suspension trouble. Le mélange est chauffé sur un bain de vapeur pendant 30 min. La suspension éthanolique chaude est filtrée et les solides sont rincés avec de l'éthanol absolu chaud (10 mL). Le filtrat est refroidi à température ambiante, puis réfrigéré pendant 16 heures. Le produit cristallin est filtré, rincé avec 10 mL d'éthanol absolu froid puis avec 10 mL de diéthyloxy ( $\text{Et}_2\text{O}$  ; 10 mL), et enfin séché pour conduire à 12,5 g de produit brut.

Deux recristallisations successives du produit brut dans du butan-1-ol permettent d'obtenir 8,0 g de ribonolactone pure.

<sup>[2]</sup> D'après *Org. Syn.*, 2005, **82**, p. 75-79



**Figure FC7 :** Allure du diagramme potentiel-pH simplifiée de l'élément Brome ( $c_{totale} = 3,25 \cdot 10^{-2}$  mol/L), mettant en jeu les espèces  $Br_2(aq)$ ,  $Br^- (aq)$ ,  $BrO_3^- (aq)$ , et  $HBrO_3(aq)$ . Toutes les espèces sont solubles dans les conditions de travail indiquées.

- Q5.** Associer aux espèces correspondantes les domaines de prédominance de la figure **FC7** numérotés **A** à **D**. Le raisonnement sera explicité. Préciser la transformation chimique qui se produit à l'intersection des régions **A**, **B** et **C**. Commenter la stabilité de l'espèce associée au domaine de prédominance **B** en fonction du pH. Indiquer la limite d'utilisation de ce type de diagramme quant à la description expérimentale des transformations chimiques mises en jeu.
- Q6.** Recopier la structure chimique de la ribonolactone, identifier et nommer les groupes fonctionnels présents sur cette molécule en les entourant.
- Q7.** Indiquer, en justifiant, si la solution **S1** est plutôt acide ou plutôt basique. Estimer le pH de la solution **S1** en détaillant le calcul et en précisant les hypothèses employées. Expliquer l'intérêt de la préparation de la solution **S1** préliminaire à la transformation chimique impliquant le dibrome, en indiquant la ou les réaction(s) parasite(s) envisageable(s) en l'absence d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Q8.** La solution **S2** est de couleur orange. À l'aide du diagramme de la figure **FC7** et des réponses à la question **Q5**, proposer un argument permettant d'expliquer que la solution **S2** reste orangée jusqu'à l'ajout d'hydrogénosulfite de sodium malgré les conditions opératoires.
- Q9.** Expliquer qualitativement la transformation physique et/ou chimique associée à la décoloration de la solution **S2** consécutive à l'ajout d'hydrogénosulfite de sodium, et préciser le rôle de cet ajout. Écrire l'équation de réaction modélisant cette transformation chimique.
- Q10.** La transformation chimique du ribose en ribonolactone est une réaction d'oxydoréduction. Préciser l'oxydant et le réducteur du couple constitué par le ribose et

la ribonolactone, en justifiant la réponse. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique décrite ici.

- Q11.** Expliquer succinctement mais précisément la méthode choisie pour purifier le brut réactionnel. Rédiger un protocole pour la mettre en œuvre.
- Q12.** Calculer le rendement de la synthèse proposée.
- Q13.** Proposer des réactifs et conditions opératoires permettant de réaliser la transformation chimique de la ribonolactone en composé **2**.
- Q14.** Proposer un mécanisme associé à la réaction évoquée dans la question précédente. On se limitera à décrire la fixation d'une unique unité benzyle.

## II.2. Dosage d'une solution de dibrome par spectrophotométrie.

La transformation du ribose en ribonolactone décrite dans la partie II.1 précédente a été réalisée à l'aide de dibrome, utilisé pur dans le cadre d'une réaction d'oxydo-réduction. En raison de sa toxicité et de sa corrosivité, il n'est plus envisageable de le manipuler tel quel. En revanche, sa dangerosité est largement diminuée s'il est utilisé en solution diluée. Pur, le dibrome est un liquide de couleur rouge très volatile. Dissous dans l'eau, le dibrome forme un mélange orange intense, encore appelée eau de dibrome ou eau de brome.

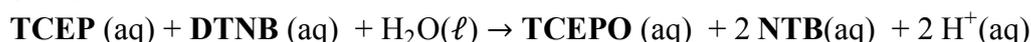
Cette partie du sujet s'intéresse au dosage de solutions aqueuses de dibrome faiblement concentrées. Un dosage spectrophotométrique de molécules fortement absorbantes peut alors constituer une méthode suffisamment sensible. La stratégie employée est décrite dans les documents **DC2** à **DC5**.

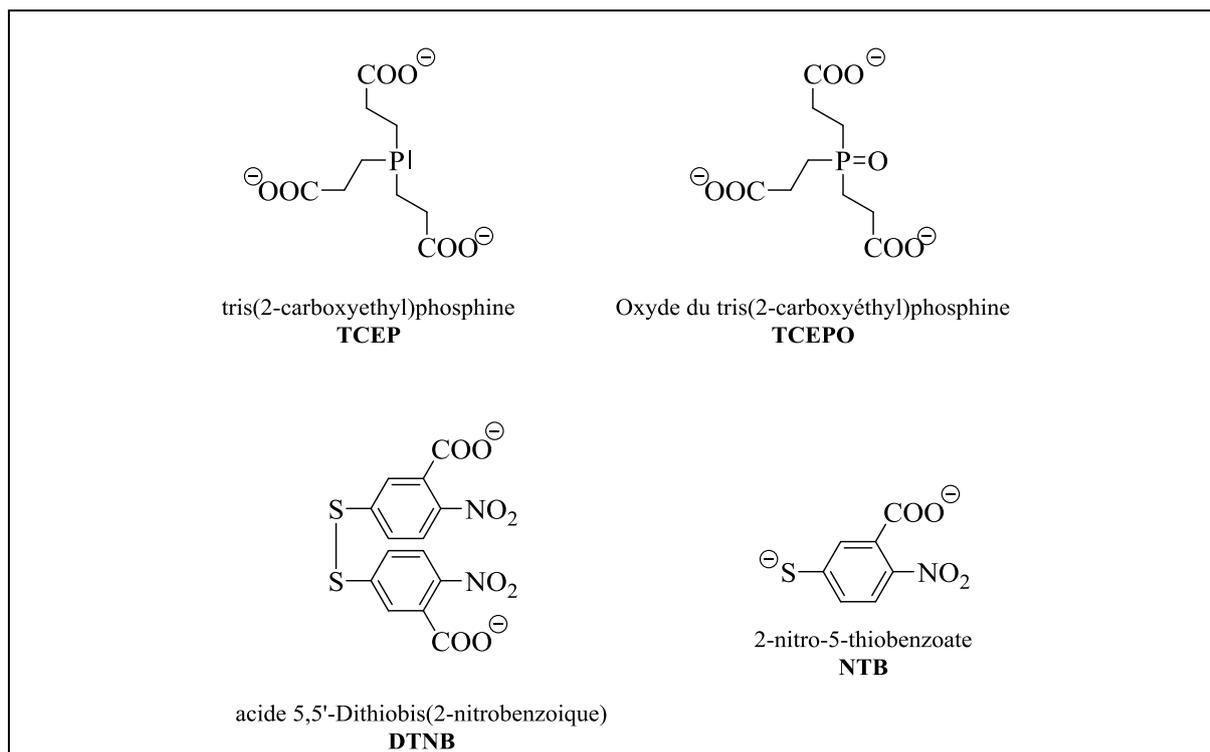
**Document DC2 :** Équations des réactions mises en jeu, structures chimiques des composés impliqués et abréviations utilisées

Réaction R1 :

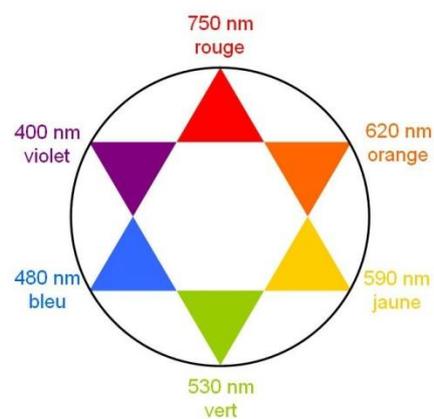
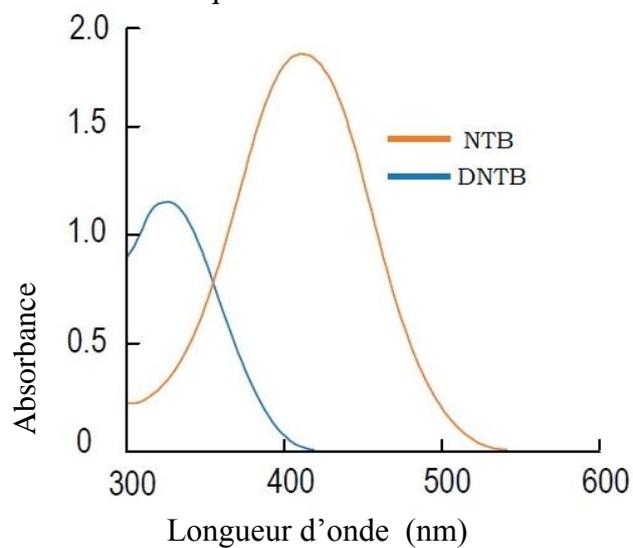


Réaction R2 :





**Document DC3** : Spectres d'absorption de deux solutions aqueuses de **DTNB** et de **NTB**, et cercle chromatique



**Document DC4** : Absorbance d'une solution de **NTB** à la longueur d'onde  $\lambda = 412 \text{ nm}$ <sup>[3]</sup>

$C_{\text{NTB}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$A_{412}$	0,068	0,135	0,268	0,411	0,546

**Document DC5** : Protocole simplifié de dosage<sup>[4]</sup>

Dans les conditions opératoires proposées, toutes les transformations chimiques peuvent être considérées comme quantitatives.

100  $\mu\text{L}$  d'une solution de **TCEP** de concentration  $C_1 = 30,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  ; et 1,00 mL d'une solution de dibrome de concentration **C** sont mis à réagir pendant 1 minute. 10  $\mu\text{L}$  de ce mélange sont prélevés et 990  $\mu\text{L}$  d'une solution tampon à  $\text{pH} = 7,5$  contenant du **DNTB** à la concentration  $C_2 = 0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  y sont ajoutés. Au bout de 2 min, l'absorbance du mélange final à la longueur d'onde  $\lambda = 412 \text{ nm}$  est mesurée ; on trouve  $A_{412} = 0,543$ .

**Q15.** Écrire une formule de Lewis du **NTB**.

Le **NTB** absorbe intensément dans le visible ce qui est un point commun des molécules dites *push-pull* c'est-à-dire constituées d'un groupe donneur et d'un groupe accepteur d'électrons, reliés l'un à l'autre par un squelette conjugué.

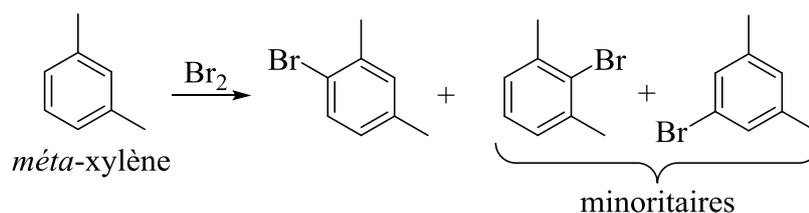
**Q16.** Expliquer, à l'aide d'une structure limite de résonance judicieusement choisie, dans quelle mesure le **NTB** peut être considérée comme une molécule *push-pull*.

**Q17.** Quelle est la couleur d'une solution de **NTB** ?

**Q18.** À l'aide des documents, exprimer et calculer la concentration **C** de la solution dosée, en explicitant les étapes du raisonnement adopté.

### II.3. Étude cinétique d'une bromation modèle.

Le dosage précédent peut être mis à profit pour le suivi cinétique d'une transformation chimique impliquant le dibrome telle la substitution électrophile aromatique du *mé*ta-xylène décrite dans la figure **FC8**<sup>[5]</sup>.



<sup>[3]</sup>G.L. Ellman ; *Arch. Biochem. Biophys.* 1958, **74**, 443

<sup>[4]</sup>J. Han, T. Story et G. Han ; *J. Chem. Educ.* 1999, **76**, 976

<sup>[5]</sup>C. G. Hill et T. W. Root ; *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, Wiley

### Figure FC8 : Bromation du *mé*ta-xylène

La réaction est réalisée dans un large excès de *mé*ta-xylène. Dans ces conditions, il est admis que la réaction admet un ordre de réaction, et la vitesse de la réaction s'exprime selon l'équation **EC1**. Dans cette expression,  $m$  est l'ordre de la réaction, et  $k$  représente la constante de vitesse de la réaction.

$$v = k \times [\text{Br}_2]^m \quad \text{Équation EC1}$$

**Q19.** Définir la vitesse de disparition du *mé*ta-xylène.

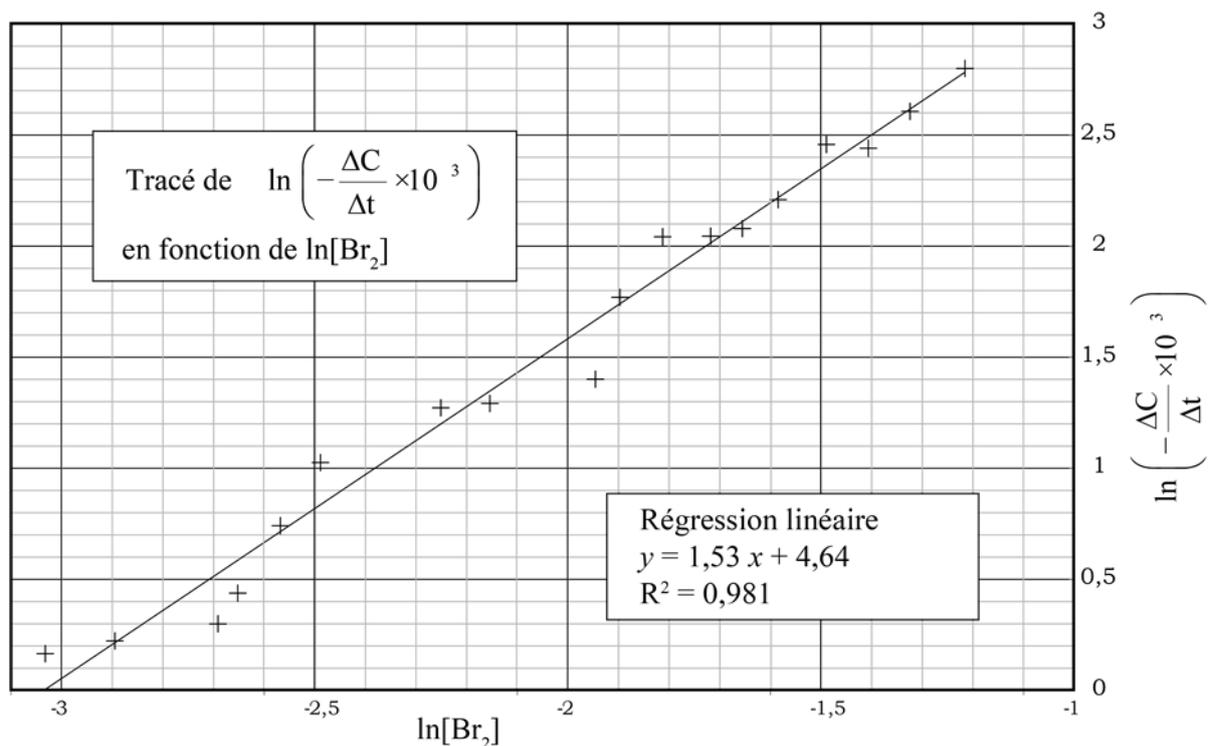
**Q20.** Relier la vitesse de la réaction à la vitesse de disparition du *mé*ta-xylène. Établir l'équation différentielle reliant la concentration en dibrome au temps.

Une solution aqueuse de dibrome de concentration initiale  $[\text{Br}_2](t=0) = [\text{Br}_2](t_0) = 0,3335 \text{ mol.L}^{-1}$  est mise en réaction avec un large excès de *mé*ta-xylène. La concentration en dibrome  $[\text{Br}_2]$  est mesurée à différents temps de réaction  $t_n$ , et est notée  $[\text{Br}_2](t_n)$ . Le calcul de la grandeur notée  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  définie par l'expression de l'équation **EC2** est réalisé pour l'ensemble des données obtenues aux différents instants  $t_n$ . Les valeurs des concentrations en dibrome mesurées à différents temps de réaction  $t_n$  ainsi que les valeurs de la grandeur  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  associées sont reportées dans le Tableau **TC1**.

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{[\text{Br}_2](t_n) - [\text{Br}_2](t_{n-1})}{t_n - t_{n-1}} \quad \text{Équation EC2}$$

**Tableau TC1 :** Valeurs des concentrations en dibrome  $[\text{Br}_2](t_n)$  mesurées à différents temps de réaction  $t_n$  valeurs de la grandeur  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  associées.

$n$	$t$ (min)	$[\text{Br}_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 10^3$	$n$	$t$ (min)	$[\text{Br}_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 10^3$
1	2,25	0,2965	-16,44	10	19,60	0,1429	-4,06
2	4,50	0,2660	-13,56	11	27,00	0,1160	-3,64
3	6,33	0,2450	-11,48	12	30,00	0,1053	-3,23
4	8,00	0,2255	-11,68	13	38,00	0,0830	-2,79
5	10,25	0,2050	-9,11	14	41,00	0,0767	-2,10
6	12,00	0,1910	-8,00	15	45,00	0,0705	-1,55
7	13,50	0,1794	-7,73	16	47,00	0,0678	-1,35
8	15,60	0,1632	-7,71	17	57,00	0,0553	-1,25
9	17,85	0,1500	-5,87	18	63,00	0,0482	-1,18



**Figure FC9 :** Évolution de la grandeur  $\ln\left(-\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 10^3\right)$  en fonction de la grandeur  $\ln[\text{Br}_2]$

À la figure **FC9**, l'évolution de la grandeur  $\ln\left(-\frac{\Delta C}{\Delta t} \times 10^3\right)$  a été tracée en fonction de la grandeur  $\ln[\text{Br}_2]$ , où « ln » désigne la fonction logarithme népérien. Un ajustement des données par régression linéaire a été réalisé ; l'expression analytique d'un modèle de droite affine ainsi que le carré du coefficient de corrélation des données,  $R^2$ , sont présentés dans la figure **FC9**.

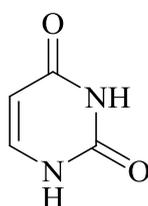
- Q21.** Indiquer si la droite proposée pour exploiter les données de la figure **FC9** est un modèle acceptable. Une réponse argumentée est attendue.
- Q22.** L'équation de la droite nous permet d'avoir une évaluation de l'ordre de la réaction. Donner sa valeur.
- Q23.** En utilisant l'équation différentielle de la question **Q19**, exprimer  $[\text{Br}_2]$  en fonction du temps.
- Q24.** À l'aide de l'expression établie dans la question précédente, proposer une valeur de la constante de vitesse  $k$ .

### III. Étude spectroscopique de l'uridine, nucléoside de l'ARN humain.

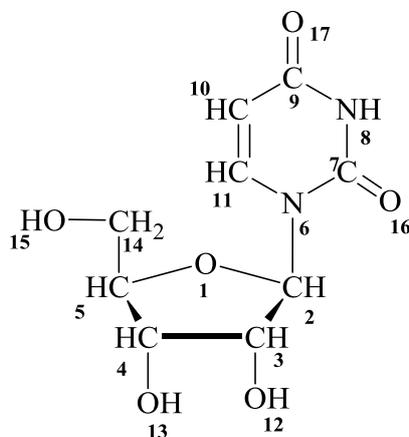
L'acide ribonucléique (ARN) est un acide nucléique présent chez pratiquement tous les êtres vivants, mais également chez certains virus. Les cellules utilisent en particulier l'ARN comme un support intermédiaire des gènes pour synthétiser les protéines dont elles ont besoin. En effet, dans la cellule, l'ARN est produit par transcription à partir de l'ADN, acide désoxyribonucléique ; c'est donc une copie d'une région de l'un des brins de l'ADN.

Chimiquement, l'ARN est un polymère linéaire constitué d'un enchaînement de nucléotides. Chaque nucléotide contient un groupe phosphate, et un nucléoside, constituée d'un sucre (le ribose) et d'une base nucléique : adénine, guanine, cytosine ou uracile.

La structure chimique de l'uracile est indiquée dans la figure **FC10**. L'uracile, associé au ribose est un nucléoside nommé uridine, de structure chimique présentée dans la figure **FC11**. L'objet de cette partie est l'étude par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  de l'uridine.



**Figure FC10:** Structure chimique de l'uracile.



**Figure FC11:** Structure chimique de l'uridine et numérotation des atomes.

La figure **FC12** présente le spectre RMN 600.13 MHz d'un échantillon d'uridine dissous dans de l'eau deutérée. Dans l'ordre des déplacements chimiques croissants, l'attribution des signaux est la suivante : H14, H5, H4, H3, H10, H2 et H11. Les signaux des atomes identifiés H8, H12, H13 et H15 ne sont pas visibles sur le spectre présenté compte-tenu de la préparation d'échantillon réalisée.

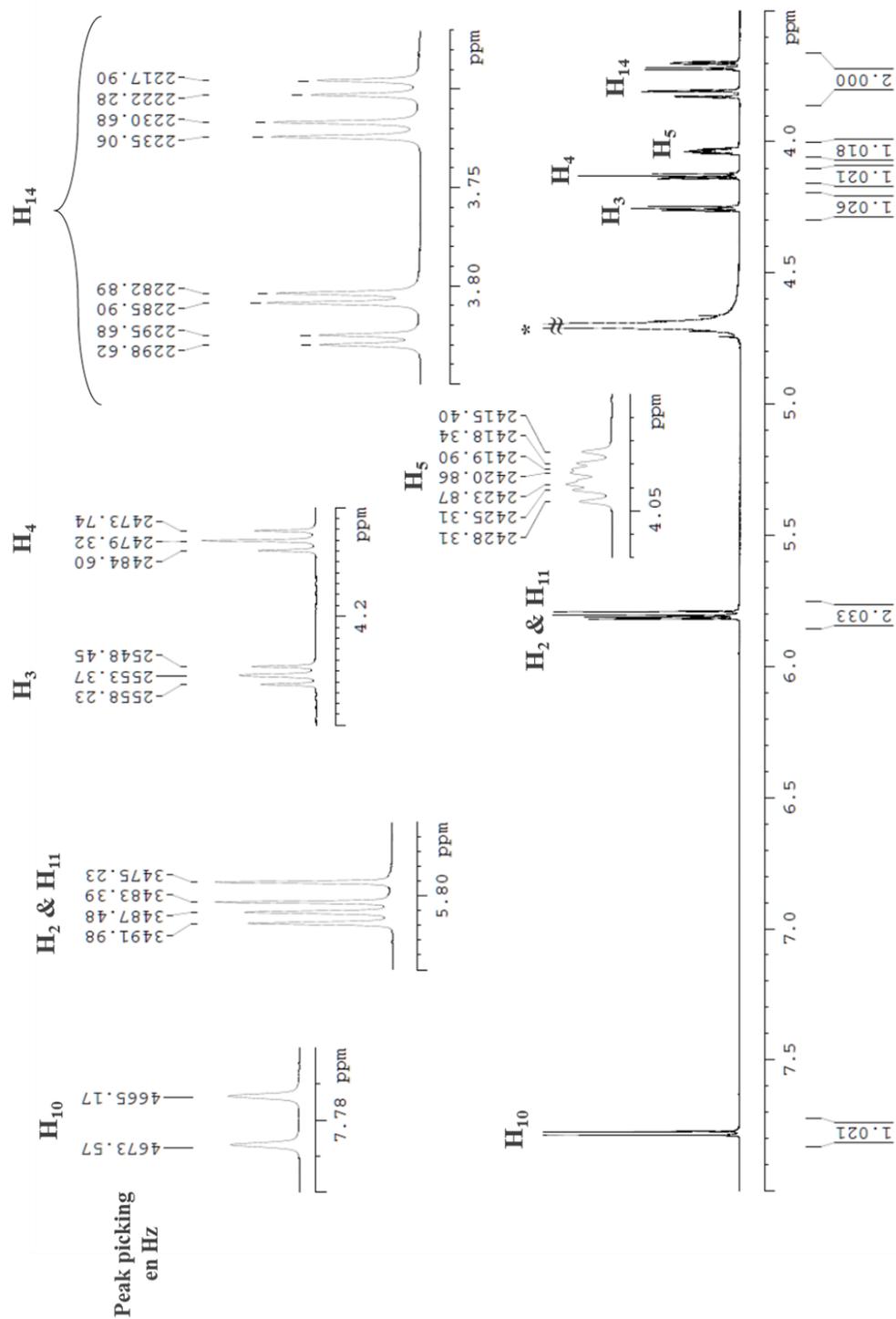
**Q25.** Justifier que l'hydrogène identifié H2 est celui qui possède le plus grand déplacement chimique au sein du groupe constitué des atomes d'hydrogène identifiés H14, H5, H4, H3, et H2.

**Q26.** D'après la structure chimique de l'uridine (figure **FC11**), il est possible d'affirmer qu'« il n'existe aucune équivalence chimique parmi les atomes d'hydrogène de la molécule ». Justifier cette affirmation. Indiquer les multiplicités spectrales *a priori* attendues pour les atomes d'hydrogène identifiés H11, H2 et H3.

**Q27.** Justifier les multiplicités spectrales observées pour les signaux des atomes d'hydrogène H11, H2 et H3. Déterminer, à partir du « peak picking » en Hertz présenté sur la figure **FC12**, les caractéristiques spectrales de ces signaux, déplacements chimiques et valeurs des constantes de couplage scalaire. Proposer une explication au fait que la valeur de la constante de couplage mesurée entre les atomes H10 et H11 est plus élevée que celle associée au couplage entre les atomes H2 et H3.

Les signaux associés aux deux atomes d'hydrogène identifiés H14 et résonnant respectivement aux fréquences  $\nu_{14a} \approx 2290,75$  Hz et  $\nu_{14b} \approx 2226,48$  Hz, constituent deux doublets dédoublés en raison de leur couplage scalaire mutuel égal à  $J_{14ab} = 13,0$  Hz, et de leurs couplages respectifs avec H5. Cependant, les intensités relatives observées expérimentalement ne sont pas celles prévues par la règle, couramment rencontrée « des (n+1)-uplets » selon laquelle *le signal d'un groupe de protons couplés à n protons équivalents est constitué par (n+1) pics d'intensités relatives correspondant aux coefficients du triangle de Pascal*. Cet effet est appelé « effet de toit ».

**Q28.** Rappeler la limite d'utilisation de la règle dite des « (n+1)-uplets ». Illustrer cette limite à l'aide du calcul de la grandeur  $\left| \frac{\nu_{14a} - \nu_{14b}}{J_{14ab}} \right|$ .



**Figure FC12** : spectre RMN  $^1\text{H}$  600.13MHz de l'uridine dissous dans de l'eau deutérée, et agrandissements des zones d'intérêt. Le « peak picking » est en Hertz, l'échelle horizontale est exprimée en ppm. Les valeurs d'intégrales sont reportées sous l'axe des abscisses. Le symbole \* indique le signal résiduel protoné du solvant deutéré.

# ANNEXES

## ANNEXE 1 : Données physicochimiques.

Couples acide/base	pK <sub>A</sub> à 298K
CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O/HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	6,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)/CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	10,3
Ribose(aq)/base conjuguée(aq)	11,8
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (aq)/HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	1,81
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)/SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	7,0
HBrO <sub>3</sub> (aq)/BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	0,7

Couple d'oxydo-réduction	E° en Volt à 298K
Br <sub>2</sub> (aq)/Br <sup>-</sup> (aq)	1,08
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)/Br <sub>2</sub> (aq)	1,51
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)/HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	0,17

Atomes	H	C	O
Masses molaires atomiques en g.mol <sup>-1</sup>	1,0	12,0	16,0

## ANNEXE 2 : Table simplifiée de déplacement chimique RMN <sup>1</sup>H.

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
>C(cycle)=CH <sub>2</sub>	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH <sub>2</sub>	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ph-H	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH <sup>[A1]</sup>	0,5-5,5
R-C≡C-H <sup>[A1]</sup>	3,1	>N-OH	7,0-10,0
Ar-H (externe au cycle) <sup>[A2]</sup>	7,0-9,0	Ar-OH	4,0-7,5
>C=CH-CO-	5,9	Ar-OH <sup>[A2]</sup> (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
-CH=C-CO-	6,8	R-NH <sup>[A1]</sup>	
R-CHO <sup>[A1]</sup>	9,9	Ar-NH <sup>[A2]</sup>	0,5-3,0
Ar-CHO <sup>[A2]</sup>	9,9	R-CO-NH <sup>[A1]</sup>	3,0-5,0
H-CO-O-	8	CHCl <sub>3</sub>	7,3
H-CO-N<	8	H <sub>2</sub> O	1-10

<sup>[A1]</sup>R désigne un groupement alkyle. <sup>[A2]</sup>Ar désigne un groupe aryle.

# À la recherche du laser bleu

En 1993, Shuji Nakamura au sein de l'entreprise japonaise Nichia Corporation, met au point la première diode laser à lumière bleue, à base de **nitru de gallium** (GaN).

Avec une longueur d'onde plus courte (405 nanomètres) que celle utilisée pour le CD (rouge, 780 nm) et le DVD (orange, 635 nm), la lumière bleue permet des gravures plus fines et donc une plus grande densité d'informations. Parvenu au stade industriel, le laser bleu, ou plutôt bleu violet, a fait son entrée dans l'électronique grand public avec les lecteurs-graveurs de disques Blu-Ray et HD-DVD.

Ces lasers présentent néanmoins des inconvénients, dont une consommation électrique élevée. Shuji Nakamura et sa nouvelle équipe de l'Université de Santa Barbara travaillent désormais sur d'autres techniques pour fabriquer le cristal de nitru de gallium. Ces méthodes vont permettre de produire une diode déclenchant une lumière laser sous l'effet d'un courant électrique (on parle de courant de seuil) de  $7,5 \text{ kA/cm}^2$ , ce qui est plus faible que pour les Blu-Ray et HD-DVD. La durée de vie de telles diodes serait plus grande que celle des modèles actuels.

Ce sujet présente quelques aspects de cette course au laser bleu débutée au début des années 1990. **Il est constitué de trois parties indépendantes.**

## Données :

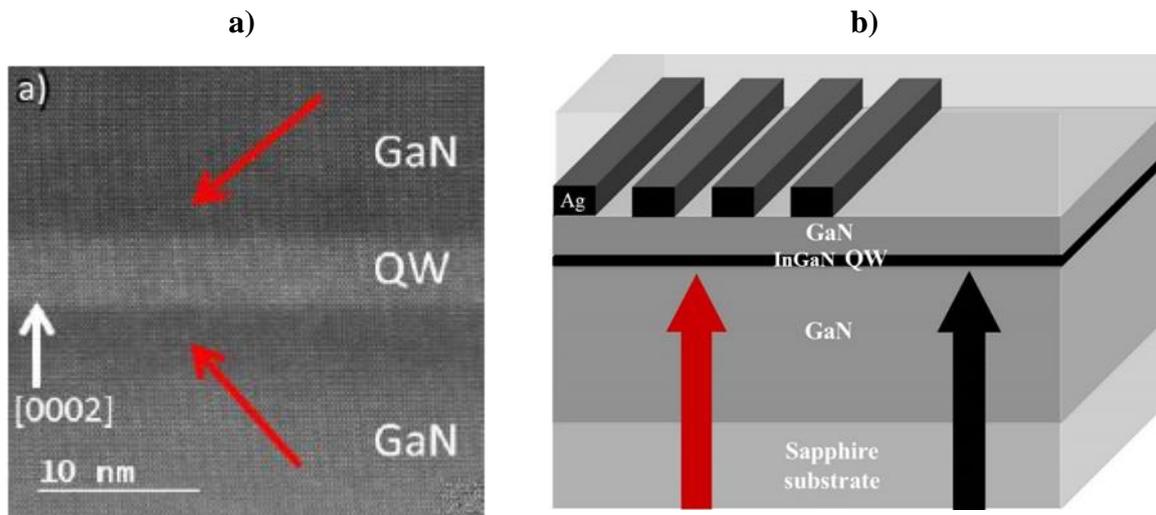
- constante de Planck :  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  ;
- constante de Boltzmann :  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  ;
- charge électrique élémentaire :  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;
- masse de l'électron :  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  ;
- célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;
- $1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ Pa}$  (correspond à une pression de 1 mm de Hg).

## I. Puits quantique de la diode

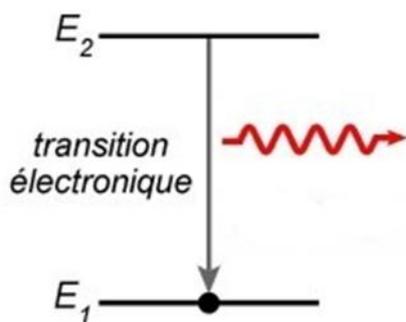
### Émission Laser

Une diode laser à semiconducteurs est formée d'un empilement de couches de compositions différentes que l'on fait croître sur un substrat.

L'effet Laser est obtenu grâce à la création de « puits quantique » (Quantum Well) pour les électrons : ces puits sont obtenus en insérant une couche très mince (quelques nanomètres) d'un alliage InGaN dans la matrice semi-conductrice de nitru de Gallium. En faisant varier le rapport In/Ga dans l'alliage, on obtient une émission allant de 390 nm dans le violet à 450 nm dans le bleu.



**Figure FP1 :** a) Image par microscope électronique à transmission (TEM) d'un puit quantique InGaN ; b) Schéma de principe d'une diode laser.



La lumière émise par la diode correspond à une transition électronique entre deux niveaux d'énergie du puit quantique séparés « d'un gap » noté  $\Delta E = E_2 - E_1$ .

**Figure FP2 :** Principe de l'émission d'un photon lors d'une transition électronique entre deux niveaux.

**Q1.** Rappeler la relation de Planck-Einstein qui relie l'énergie d'un photon à sa longueur d'onde. Estimer alors les valeurs du gap  $\Delta E$  (en électron volt) permettant une émission allant du bleu au violet.

La description des électrons à l'intérieur du puits quantique se fait dans le cadre de la physique quantique : chaque électron est décrit par sa fonction d'onde.

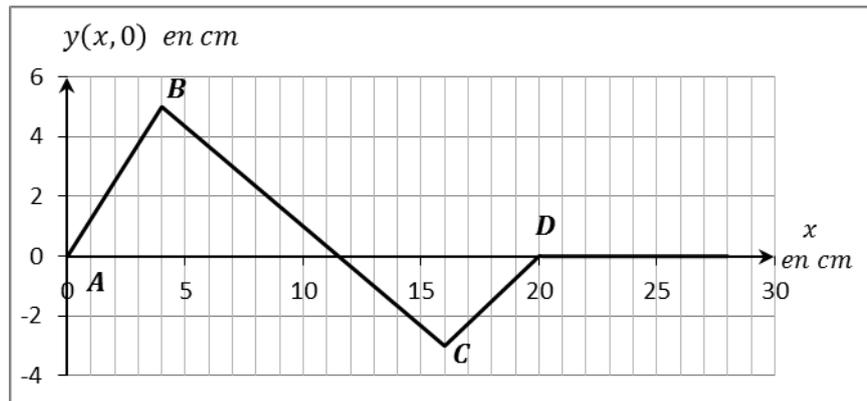
Il existe de nombreuses analogies entre la description d'une onde stationnaire se propageant sur une corde vibrante et le comportement d'un électron dans un puits quantique.

### Équation de propagation d'une onde sur une corde

On considère une corde inextensible, de raideur négligeable et de masse linéique  $\mu$ . L'espace est rapporté, en coordonnées cartésiennes, à un repère orthonormé direct  $(Ox, Oy, Oz)$  de base  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ . Au repos, la corde est horizontale et est confondue avec l'axe  $Ox$ .

Une excitation extérieure provoque une vibration purement transversale de la corde. On suppose qu'elle s'effectue dans le plan vertical  $xOy$  de sorte que les déplacements d'un point matériel lié à la corde n'aient qu'une composante verticale, les déplacements horizontaux étant négligeables : au point d'abscisse  $x$  correspond un déplacement transversal  $y(x, t)$  qui dépend du temps.

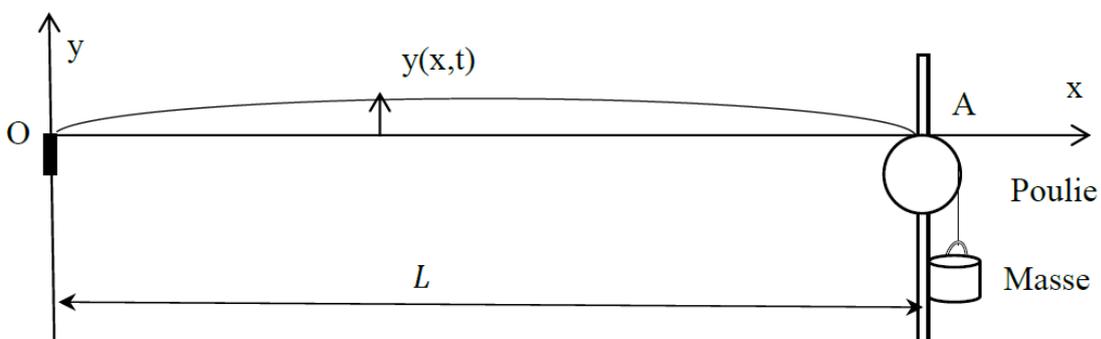
Pour appréhender la propagation d'une onde mécanique le long d'une corde, on réalise une simulation consistant à imposer à la corde au temps  $t = 0$  la déformation décrite ci-dessous.



**Figure FP3** : Élongation de la corde à  $t = 0$ .

- Q2.** La célérité du signal est  $v = 1,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  et l'onde est progressive dans le sens des  $x$  positifs.
- Dessiner l'aspect de la corde à la date  $t_1 = 0,20 \text{ s}$ . On prendra pour échelle :  $1 \text{ cm}$  en ordonnée pour  $4 \text{ cm}$  ;  $1 \text{ cm}$  en abscisse pour  $4 \text{ cm}$ .
  - On place un capteur en  $M_1$  à la distance  $x_1 = 25 \text{ cm}$ , tracer l'évolution temporelle de l'élongation transversale de la corde à cette position. On prendra pour échelle :  $1 \text{ cm}$  en ordonnée pour  $2 \text{ cm}$  ;  $1 \text{ cm}$  en abscisse pour  $25 \text{ ms}$ .
  - Expliquer à l'aide de cette simulation le terme d'onde progressive.

La corde est à présent tendue entre deux extrémités O et A sous une tension d'intensité  $T_0$  à l'aide d'une masse suffisamment importante pour rendre négligeable l'action du poids sur la corde (figure **FP4**).



**Figure FP4** : Corde vibrante

On admet que l'élongation transversale de la corde vérifie l'équation de d'Alembert :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0$$

**Q3.** La corde est fixée en ses deux extrémités  $O$  et  $A$ , ce que l'on traduit par les relations :  $y(0, t) = 0$  et  $y(L, t) = 0$ . Des solutions décrivant des ondes stationnaires sinusoïdales de vibration de la corde sont recherchées de la forme :

$$y(x, t) = A \sin(kx + \phi) \cos(\omega t)$$

avec  $A$  l'amplitude,  $k$  le module du vecteur d'onde,  $\phi$  une constante et  $\omega$  la pulsation.

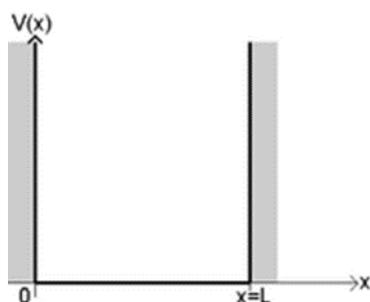
- a- Déterminer une valeur possible pour  $\phi$  et en déduire que  $k$  ne peut prendre qu'une suite de valeurs discrètes  $k_n$  que l'on exprimera en fonction de  $L$  et d'un entier naturel  $n$ .
- b- Établir la relation entre  $k_n$ ,  $\omega$  et  $v$ .
- c- Déterminer, en fonction de  $n, L$  et  $v$  les valeurs des fréquences propres  $f_n$  correspondantes ainsi que les longueurs d'onde associées. Commenter.

**Q4.** On s'intéresse à l'allure de la corde.

- a- Dessiner, à un instant  $t$  donné pour lequel  $\cos(\omega t) \neq 0$ , l'allure de la corde dans le cas où  $n = 1$ .
- b- Tracer, de la même manière, les déformations associées aux trois premières harmoniques (respectivement  $n = 2, 3$  et  $4$ ).
- c- Définir les nœuds et ventres de vibration de l'onde. Déterminer leurs positions sur la corde dans le cas  $n = 3$ .

### Analogie avec les modes propres dans un puits quantique

Un électron dans le puits quantique d'une diode laser peut, dans une première approche, être décrit comme une particule isolée, de masse  $m$ , confinée dans une région de l'espace. On utilise pour cette description le modèle théorique du puits de potentiel infini à une dimension  $V(x)$  :



$$\begin{cases} V(x) = +\infty & \text{si } x < 0 \text{ ou } x > L \\ V(x) = 0 & \text{si } 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

**Figure FP5 :** Énergie potentielle du puits infini

On admet que les longueurs d'onde des différents modes d'ondes stationnaires de l'onde associée à la particule vérifient les mêmes règles de quantification que celles des ondes stationnaires sur une corde vibrante c'est-à-dire :

$$L = n \frac{\lambda_{DB,n}}{2} \quad n \in \mathbb{N}^* \text{ où } \lambda_{DB,n} \text{ représente la longueur d'onde de de Broglie de l'électron.}$$

**Q5.** L'énergie de l'électron (de masse notée  $m$ ) à l'intérieur du puits se réduit à son énergie cinétique.

- a- Déterminer l'expression de l'énergie de l'électron à l'intérieur du puits et montrer que celle-ci est quantifiée.
- b- Déterminer les valeurs de la fréquence et de la longueur d'onde correspondantes à la transition la moins énergétique vers le niveau fondamental  $n = 1$  pour un puits à semi-conducteurs à base de nitrure de gallium (GaN) de largeur  $L = 5 \text{ nm}$ .

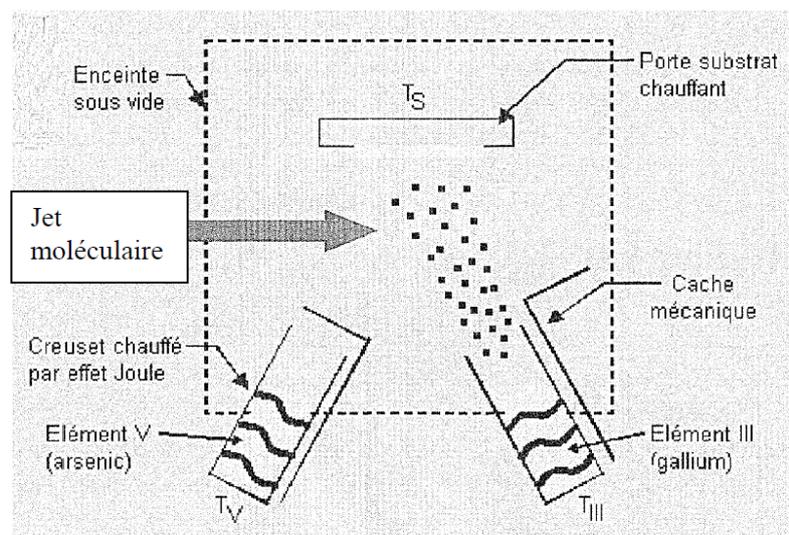
On utilisera pour le calcul la masse « effective »  $m = 0,016 m_e$  de l'électron afin de tenir compte de son comportement quantique dans le matériau semi-conducteur.

Ce modèle permet-il de retrouver une émission de lumière dans le bleu ?

## II. Une technique d'élaboration, l'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour *Molecular Beam Epitaxy*) est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance cristalline de semi-conducteurs. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs  $\text{cm}^2$  à une vitesse d'environ une monocouche atomique par seconde. Ces échantillons constituent la structure de base de la diode laser.

L'opérateur place pour cela les matériaux utilisés dans la structure de la diode dans des creusets de nitrure de bore. La température d'évaporation des matériaux doit être précisément contrôlée car elle détermine le flux moléculaire arrivant sur l'échantillon.



**Figure FP6 :** Principe de l'épitaxie par jets moléculaires pour une couche de GaAs (Cours de l'Institut des nanosciences de Paris -INSP).

## Nécessité expérimentale d'une croissance en ultra-vide

On veut obtenir une croissance relativement lente. L'opérateur s'assure que le « libre parcours moyen » soit supérieur à la distance séparant les creusets au substrat afin d'éviter que des molécules évaporées n'interagissent avec d'autres avant d'avoir atteint le substrat. En pratique, on fait en sorte qu'il soit supérieur à 1 mètre. Si ces conditions sont respectées on peut alors parler de « jets moléculaires ».

- Q6.** On rappelle que le libre parcours moyen, noté  $\ell$ , est la distance moyenne entre deux collisions pour des particules en phase gazeuse. On peut montrer que le libre parcours moyen  $\ell$  est inversement proportionnel à la densité volumique de particules notée  $\bar{n}$ . On a alors  $\ell = \frac{A}{\bar{n}}$  où  $A$  est une constante de proportionnalité.
- a- Commenter la dépendance du libre parcours moyen en fonction de la densité volumique de particules.
  - b- Dans le cas du modèle du gaz parfait, évaluer  $\bar{n}$  en fonction de  $k_B$  (la constante de Boltzmann), la température  $T$  et  $P$  la pression dans l'enceinte de croissance.

Le tableau ci-dessous **TP1** présente, pour des conditions expérimentales de croissance à température ambiante, la pression, la densité volumique de particules, le libre parcours moyen  $\ell$  pour de l'azote atomique et  $\tau$  la durée de dépôt d'une monocouche atomique de semi-conducteur sur l'échantillon.

**Tableau TP1** : Extrait du Cours de l'Institut des nanosciences de Paris (INSP)

Pression (Torr)	$\bar{n}$ en $\text{m}^{-3}$	$\ell$ (m)	$\tau$ (s)
760	$2,5 \cdot 10^{25}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-8}$
1	$3,3 \cdot 10^{22}$	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
$10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{18}$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$
$10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^1$	$2,9 \cdot 10^1$
$10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{14}$	$7,8 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$
$10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{12}$	$7,8 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$

## Q7.

- a- À quelle pression, donnée en bar, doit-on se placer si l'on veut obtenir des jets moléculaires ? Retrouver la valeur de la densité particulaire correspondante en utilisant la loi des gaz parfaits. Commenter.
- b- On souhaite avoir des vitesses de croissance comprise entre 0,01 et 1 monocouche/s. Cela permet de contrôler la qualité et la composition du dépôt effectué. Quelles valeurs de pression impose cette contrainte ?
- c- Entre deux phases de croissance ou pendant la préparation de l'échantillon, on veut que la surface du substrat soit maintenue « propre » de toute contamination c'est-à-dire qu'aucun résidu présent dans l'enceinte ne vienne d'adsorber sur la surface. On observe expérimentalement que cela nécessite des pressions égale inférieures à  $10^{-9}$  Torr. À quel milieu peut-on comparer ces conditions d'ultra-vide ? Commenter.

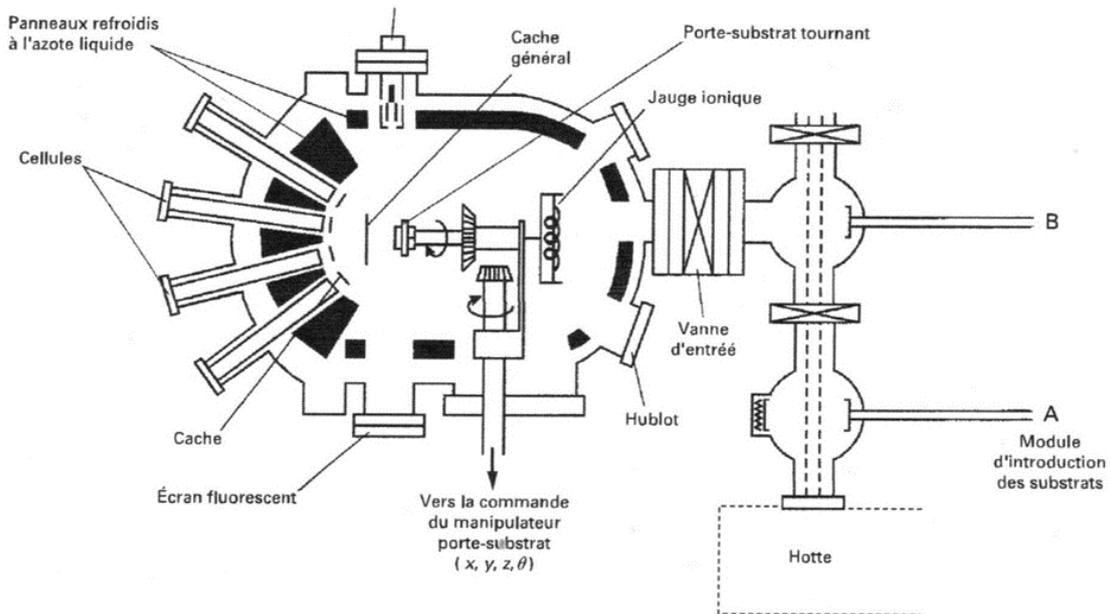
**Tableau TP2 : Ordres de grandeur de pressions**

Milieu	Pression (en bar)
Pression dans le milieu interstellaire	$10^{-20}$
Pression sur la Lune	$10^{-14}$
Pression dans un tube à vide	$10^{-9}$
Pression associée à un vide « primaire »	$10^{-3}$
Pression atmosphérique au niveau de la mer	1

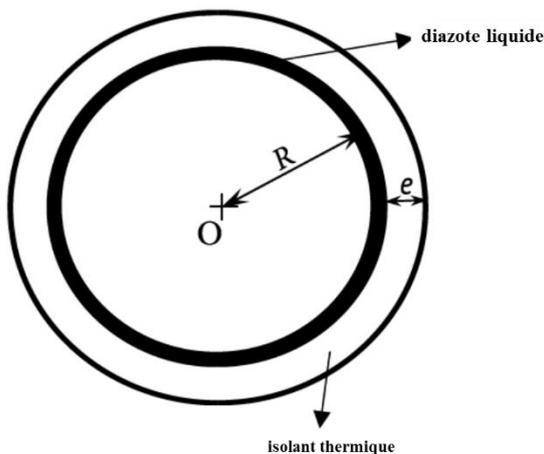
### Étude de la thermique du bâti d'EJM

La technique d'élaboration des diodes lasers par EJM nécessite donc de travailler dans des conditions d'ultra-vide. Les enceintes utilisées, appelées bâti de croissance, possèdent donc des dispositifs de pompage « pour faire le vide ».

Elles sont équipées également des panneaux cryogéniques refroidis avec du diazote liquide : ils permettent de piéger des particules à leur surface par adsorption et maintiennent ainsi un bon niveau de vide à l'intérieur du bâti.



**Figure FP9 : Schéma d'un bâti d'EJM (Techniques de l'ingénieur)**



On modélise pour simplifier le bâti de croissance par une chambre sphérique de rayon  $R$  comportant une paroi externe d'épaisseur  $e$  contenant un isolant thermique.

On étudie dans cette partie le comportement thermique du bâti d'EJM.

**Figure FP10** : Modélisation de la chambre de croissance avec son « panneau cryogénique »

- Q8.** Rappeler les trois modes de transferts thermiques et citer des exemples les illustrant.
- Q9.** Écrire la loi de Fourier en donnant le nom et l'unité, dans le Système International, de toutes les grandeurs figurant dans cette loi. La commenter qualitativement.
- Q10.** On étudie l'isolant thermique de masse volumique  $\rho$ , de capacité thermique massique  $c$  et de conductivité thermique  $\lambda$ , contenu dans la paroi externe du bâti de croissance. Effectuer, dans le cas où le champ des températures ne dépend que de la distance  $r$  à l'origine  $O$  et du temps  $t$ , un bilan local d'énergie entre  $t$  et  $t + dt$  sur le volume d'isolant compris entre  $r$  et  $r + dr$ . En déduire que la température  $T(r,t)$  vérifie l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right)$$

avec  $D = \frac{\lambda}{\rho c}$  la diffusivité thermique. Préciser les unités de  $D$ .

- Q11.** On se place dorénavant en régime permanent. Établir que l'expression du profil de température dans l'isolant thermique  $T(r)$  pour  $r$  compris entre  $R$  et  $R + e$  s'écrit sous la forme :

$$T(r) = \frac{\alpha}{r} + \beta .$$

Exprimer  $\alpha$  et  $\beta$  en prenant comme conditions aux limites :  $T(r = R) = T_i$  ;  $T(r = R + e) = T_e$ .

**Q12.**

- Établir l'expression du flux thermique à travers une sphère de centre  $O$  et de rayon  $r$  compris entre  $R$  et  $R + e$ , en fonction de  $\lambda$ ,  $r$  et de la dérivée  $dT/dr$ .
- Justifier que le flux thermique est constant en régime permanent pour  $r$  compris entre  $R$  et  $R + e$ .
- Définir la notion de résistance thermique par analogie avec celle de la résistance électrique.

- d- On admet que la résistance thermique associée à cette paroi isolante s'écrit :  $R_{th} = \frac{e}{\lambda 4\pi R(R+e)}$ . Commenter cette expression et étudier qualitativement la limite  $e \ll R$ .

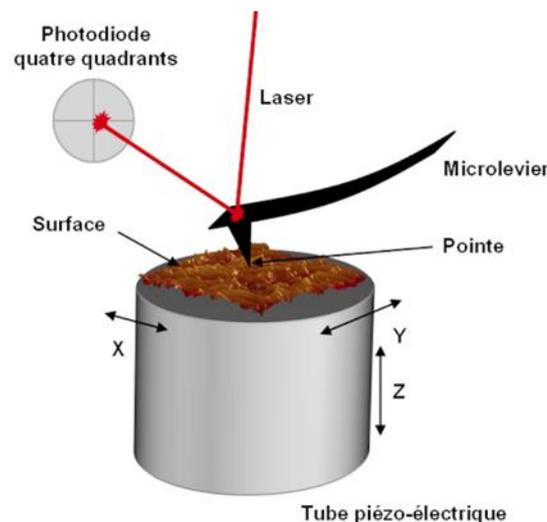
**Q13.** Du fait de la présence de diazote liquide, la température intérieure  $T_i$  est maintenue à une valeur de 77 K, température d'ébullition du diazote sous pression atmosphérique ; ce qui permet une bonne absorption des molécules dans l'enceinte à vide.

Identifier qualitativement le sens des transferts thermiques et expliquer sommairement le principe de fonctionnement de ce « panneau cryogénique ».

### III. Microscopie à force atomique

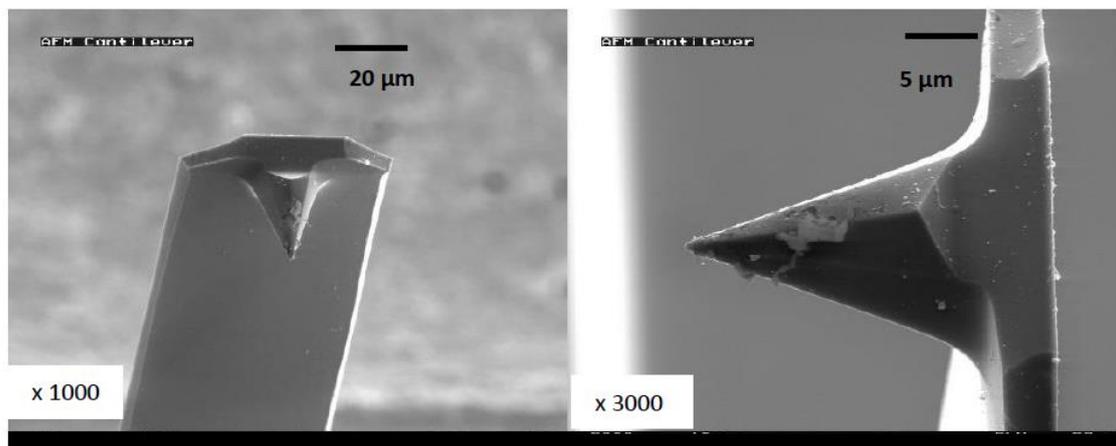
Les matériaux cristallins élaborés pour les diodes laser bleu peuvent présenter comme tout type de matériaux des défauts structuraux. L'efficacité d'émission de ces matériaux dépend beaucoup de la densité de ces défauts et il est nécessaire d'étudier la qualité cristalline des échantillons synthétisés afin d'améliorer les performances des dispositifs.

La technique utilisée pour le contrôle de l'état de surface est la microscopie à force atomique (AFM). Elle est fondée sur les forces d'interactions (attraction et répulsion) qui s'exercent entre les atomes de la surface d'un échantillon et ceux d'une pointe sonde qui est attachée sur un micro-levier.



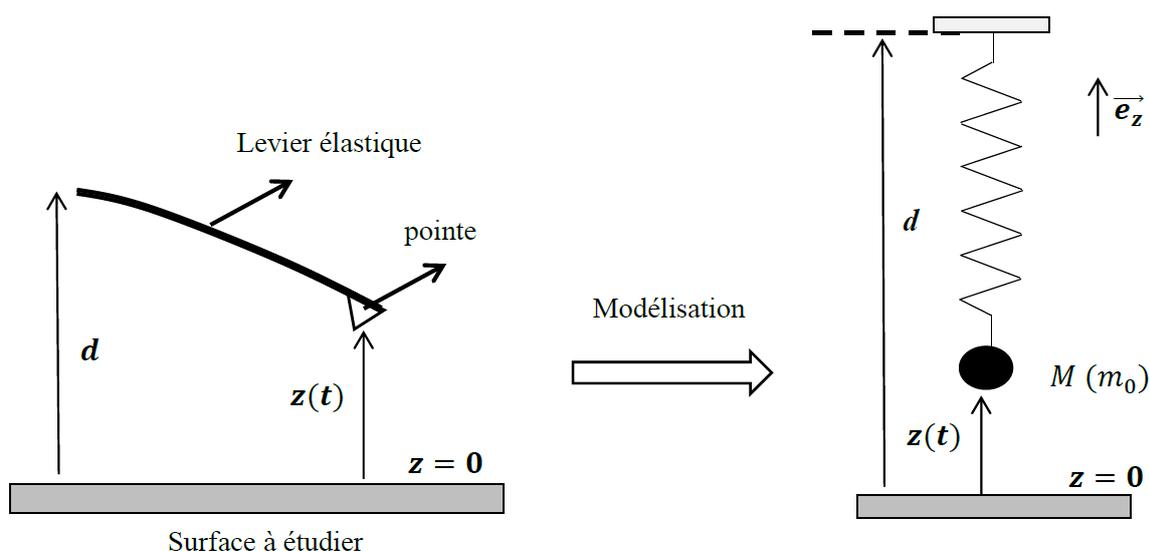
**Figure FP11** : Principe du microscope à force atomique AFM (Université de Nice)

Des piézo-céramiques contrôlent les déplacements : le balayage s'effectue en déplaçant la pointe par rapport à la surface ou inversement. Les variations des forces d'interactions entre la pointe et la surface sont mesurées par le changement d'amplitude du mouvement de la pointe qui est détecté par un faisceau laser. Ce faisceau laser arrive sur le levier de la pointe et est réfléchi vers une photodiode. Le tracé de la déflexion du laser par rapport à la position sur la surface donne la topographie de la région sondée.



**Figure FP12** : Photos de la pointe d'un AFM (extrait de Wikipedia)

Le système levier-pointe (cantilever) est modélisé par une masse ponctuelle  $m_0$  fixée à un ressort sans masse, de longueur à vide nulle et de raideur  $k$ . La position instantanée de la pointe est notée  $z(t)$ , l'origine des ordonnées étant prise sur la surface à étudier. On note  $d$  la distance entre la surface et l'extrémité supérieure du ressort.

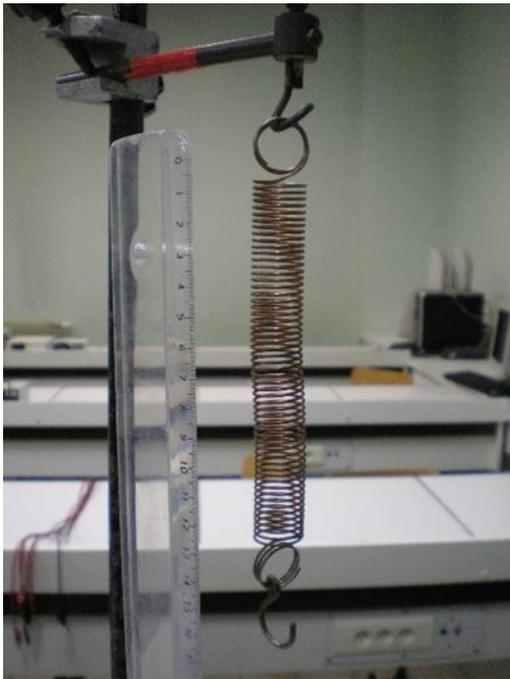


**Figure FP13** : Modélisation mécanique de la pointe d'un AFM

### Estimation de la constante de raideur $k$ du ressort modélisant le levier

On admet que la constante de raideur  $k$  du ressort modélisant le levier est du même ordre de grandeur que celle d'un ressort utilisé lors de séances de travaux pratiques en lycée. Les photos ci-dessus présentent le matériel disponible dans le laboratoire de physique d'un lycée (Document **DP1**).

## Document DP1 : Matériel disponible pour une expérience de lycée



**Q14.** Proposer un protocole expérimental pour mesurer la constante de raideur  $k$  d'un ressort utilisé lors de séances de travaux pratiques dans un lycée. Proposer, en argumentant, un ordre de grandeur pour la valeur de  $k$ .

### Mode Tapping

Dans ce mode de fonctionnement, la pointe de l'AFM est à quelques dizaines de nanomètres de la surface et le levier est excité mécaniquement par une force oscillante excitatrice de pulsation  $\omega$ . On étudie comment les propriétés dynamiques du levier sont modifiées par l'interaction pointe-surface.

La force excitatrice est modélisée par :  $\vec{F}_{ext} = F_m \cos(\omega t) \vec{e}_z$  où  $\vec{e}_z$  est un vecteur unitaire de l'axe des  $z$ . De plus, le système est soumis à une force de frottement fluide, d'expression  $-\alpha \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$ , et à la force de rappel du ressort.

On suppose que l'interaction pointe-surface est décrite par une force notée  $F_{int}(z) \vec{e}_z$ . On néglige la force de pesanteur exercée sur la pointe. On note  $Z = z - d$ .

**Q15.** Montrer que l'équation différentielle décrivant le mouvement du système pointe-levier s'écrit :

$$\ddot{Z} + 2\gamma\dot{Z} + \omega_0^2 Z = A \cos(\omega t) + \frac{F_{int}}{m_0}$$

Donner les expressions littérales de la pulsation propre  $\omega_0$  et des facteurs  $\gamma$  et  $A$ .

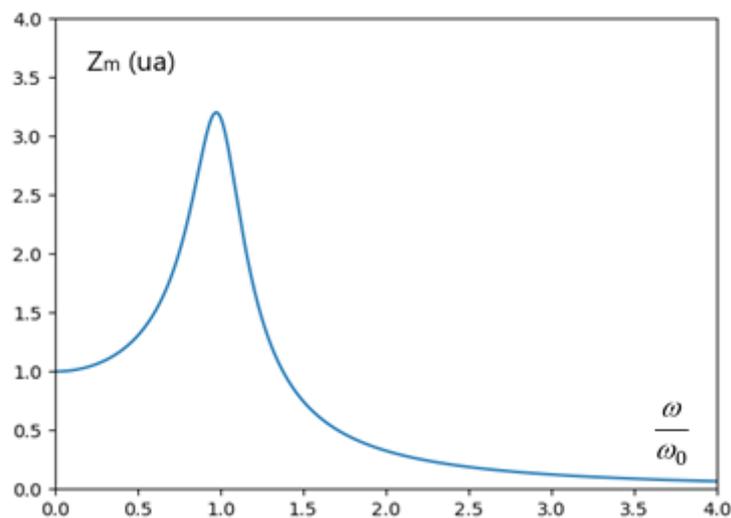
On étudie la réponse de la pointe en régime forcé : celle-ci est soumise à la force excitatrice et, dans un premier temps, on néglige l'interaction pointe-surface.

Le système est décrit par l'équation dynamique :  $\ddot{Z} + 2\gamma\dot{Z} + \omega_0^2 Z = A\cos(\omega t)$ .

On se place en régime sinusoïdal forcé et on note, sous forme complexe,  $\underline{Z}(t) = \underline{Z}_m \exp(j\omega t)$  la solution particulière de l'équation différentielle précédente.

**Q16.** Déterminer l'expression de l'amplitude complexe d'oscillation  $\underline{Z}_m$  en fonction de  $A$ , la pulsation  $\omega$  et des constantes  $\gamma$  et  $\omega_0$ . Exprimer son module noté  $Z_m$ .

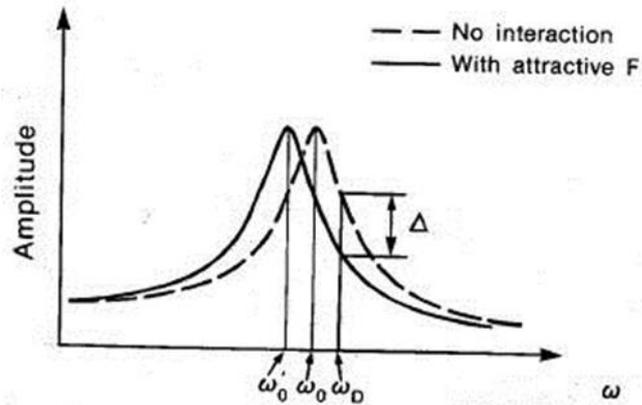
On a tracé sur la figure **FP14** les variations de l'amplitude d'oscillations  $Z_m$  en fonction de la pulsation normalisée  $\frac{\omega}{\omega_0}$  pour un amortissement faible. L'échelle utilisée pour l'ordonnée  $Z_m$  est en unité arbitraire.



**Figure FP14 :** Courbe représentant les variations de  $Z_m$  en fonction de  $\frac{\omega}{\omega_0}$

**Q17.** Définir la notion de résonance en amplitude. Expliquer pourquoi on peut dire qu'il y a résonance pour  $\omega = \omega_0$  dans les conditions expérimentales utilisées.

On tient compte à présent de l'interaction pointe-surface (décrite par la force  $F_{int}(z)\vec{e}_z$ ). Celle-ci modifie la réponse forcée : les courbes suivantes présentent la réponse de la pointe avec et sans interaction avec la surface.



**Figure FP15 :** Amplitude de la réponse forcée du cantilever en fonction de la pulsation d'excitation (cours de Polytech Lyon)

**Q18.** Quel est l'effet de l'interaction de la surface sur la pulsation de résonance de la pointe ?

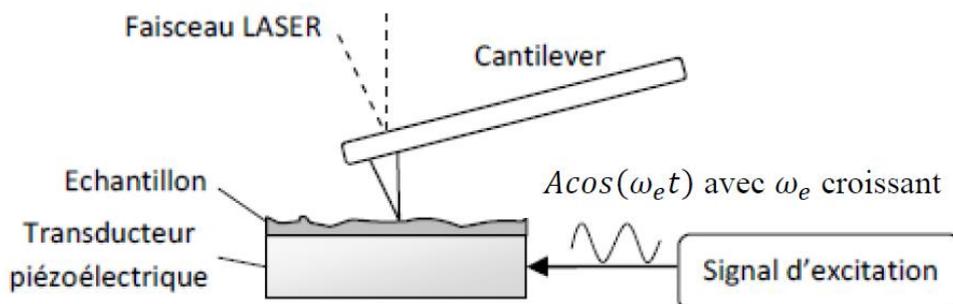
En mode Tapping, le levier est excité mécaniquement à la pulsation  $\omega_D$ , la pointe étant très éloignée de la surface. Les céramiques piézo-électriques rapprochent la pointe de l'échantillon.

**Q19.** Expliquer, à l'aide du graphe précédent, comment évolue l'amplitude de vibration de la pointe.

Cette variation d'amplitude est enregistrée grâce au signal lumineux reçue par la photodiode. Un système de rétroaction basée sur la mesure de l'amplitude d'oscillations du levier permet de convertir ces informations en une image topographique de la surface analysée.

### Mode contact résonant

Le mode contact résonant utilise la propagation d'une onde sinusoïdale au niveau du contact cantilever - solide pour obtenir des informations sur les propriétés mécaniques locales de la surface étudiée. Pour cela, les différents systèmes enregistrent la réponse en amplitude du cantilever (et la phase) qui va osciller plus ou moins sous l'effet de la vibration excitatrice. Ces variations sont relevées par la photodiode et ensuite traitées, généralement par détection synchrone.



**Figure FP16** : Mode contact résonant (Thèse de F. Mège- Université de Grenoble)

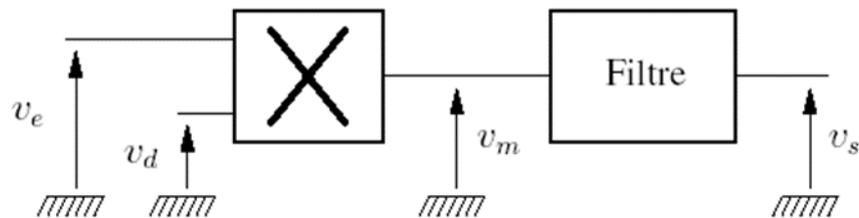
La détection synchrone est une technique utilisée dans le traitement du signal permettant d'extraire des signaux de faible amplitude (mais de fréquences bien définies), noyés dans du bruit à large bande spectrale. On utilise pour cela la multiplication du signal enregistré par un signal sinusoïdal de fréquence proche de celle de la fréquence à détecter.

Pour simplifier, le signal électrique  $v_e(t)$  est enregistré par la photodiode dans le cas suivant : il est composé par la réponse du cantilever à la pulsation d'excitation  $\omega_e$  auquel se superpose un bruit « haute fréquence » de pulsation  $\omega_b \gg \omega_e$ . On pose :

$$v_e(t) = E_m \cos(\omega_e t + \varphi) + B_m \cos(\omega_b t + \psi)$$

Ce signal est appliqué à l'une des entrées d'un multiplieur, l'autre entrée étant alimentée par le signal :

$$v_d(t) = A \cos(\omega_d t) \text{ avec } \omega_d \text{ pulsation proche de } \omega_e.$$



**Figure FP17** : Principe de la détection synchrone :  $v_m(t) = K v_e(t) v_d(t)$

**Q20.** Donner l'expression de la tension  $v_m(t)$  obtenue en sortie du multiplieur. Représenter le spectre  $\hat{s}(f)$  du signal  $v_m(t)$  ;  $f$  désigne la fréquence. On précisera l'amplitude et la fréquence de chaque raie.

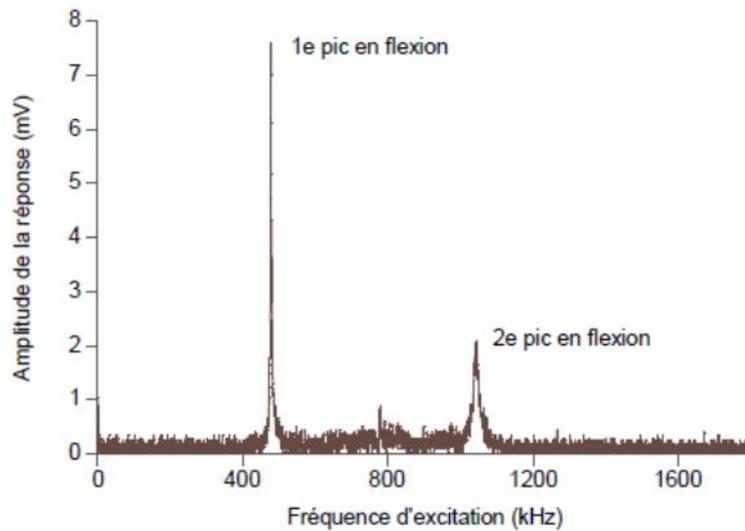
Le multiplieur est suivi d'un filtre qui permet, en sortie du détecteur, de sélectionner la composante spectrale de  $v_m(t)$  qui nous renseigne sur l'amplitude  $E_m$  de la réponse forcée du cantilever (on suppose l'amplitude  $A$  connue).

**Q21.** Quelle est la nature du filtre à utiliser pour permettre cela ? Justifier la réponse.

**Q22.** On dispose en laboratoire d'un condensateur  $C$ , d'une résistance  $R$  et d'une inductance  $L$ . Proposer un montage utilisant certains de ces composants permettant de réaliser un tel filtre. On justifiera par le calcul la nature du filtre ainsi réalisé.

On présente ci-après l'évolution de l'amplitude de la réponse du cantilever obtenue après la détection synchrone en fonction de la fréquence de l'excitation. À certaines fréquences, le cantilever en contact avec la surface va entrer en résonance augmentant drastiquement l'amplitude de sa réponse.

La plage choisie pour le balayage en fréquence assure généralement de relever les positions en fréquence d'au moins deux pics de résonance « en flexion » qui peuvent être reliés de manière quantitative au module élastique de la surface étudiée : on obtient ainsi des informations supplémentaires sur les propriétés mécaniques de l'échantillon.



**Figure FP18** : Spectre de la réponse fréquentielle pour un dépôt de 27 nm de silice sur du silicium (Thèse de F. Mège- Université de Grenoble)

**Q23.**

- a. Quelle est la plage de fréquence balayée par le signal d'excitation ?
- b. La détection synchrone est réglée pour détecter le premier pic en flexion du dépôt de silice. Proposer une valeur pour  $\omega_d$ .

Si l'on suppose que le bruit à éliminer est de fréquence supérieure à 10 kHz, proposer alors des valeurs numériques pour les composants choisis à la question 22 pour réaliser le filtrage et assurer ainsi un bon fonctionnement de la détection synchrone.