Concours Centrale-Supélec, France

Session 2021, filière MP

Physique-chimie 1

Durée : 4 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène
- Partie II : imagerie des nanoparticules d'or
- Partie III : propriétés optiques du métal or
- Partie IV : résonance plasmon des nanoparticules d'or

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/centrale/mp/2021/physique-chimie1

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

CONCOURS CENTRALE•SUPÉLEC

Physique-chimie 1

MP

2021

4 heures

Calculatrice autorisée

La ruée vers l'or

Introduction[1]

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Ces nano-objets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomistique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon).

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse.

Les nanoparticules d'or

Les suspensions de nanoparticules d'or (« or colloïdal ») sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur rouge intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre [...]. La coloration rouge rubis des vitraux de la cathédrale de Chartres est due à la présence de nanoparticules d'or. L'étude scientifique de ces nanoparticules a débuté avec les travaux de Michaël Faraday au milieu du XIX^{e} siècle et elles sont à l'heure actuelle l'objet d'un intérêt scientifique intense et présentent plusieurs applications prometteuses. Parmi ces applications, on peut citer la dépollution, notamment la catalyse par les nanoparticules d'or de la transformation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO_2 ainsi que des applications en biologie (agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses et thérapie par hyperthermie). Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local.

Ce sujet propose l'étude de quelques propriétés physico-chimiques des nanoparticules d'or. La première partie illustre le rôle que peuvent jouer les nanoparticules d'or dans le domaine de la catalyse pour la dépollution des gaz. Dans la seconde partie, on propose une étude de l'imagerie des nanoparticules d'or en lien avec leurs propriétés thermiques. Les deux dernières parties abordent la modélisation de la réponse d'une nanoparticule d'or à une excitation électromagnétique.

Un ensemble de valeurs numériques et un formulaire sont disponibles en fin d'énoncé et doivent *impérativement* être lus avant de commencer à traiter le sujet.

À toute grandeur sinusoïdale réelle de pulsation ω, fonction du temps t, de la forme $a(t) = \tilde{a}\cos(\omega t - \varphi)$, où $\tilde{a}$ et φ sont deux constantes, on fait correspondre une grandeur complexe $\underline{a}(\omega) = \tilde{a}\exp(i(\omega t - \varphi))$, appelée *représentation complexe* de la grandeur $a(t)$.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent une prise d'initiative de la part du candidat. Elles sont signalées par une barre dans la marge gauche. Il est alors demandé d'expliciter clairement la démarche de résolution, les hypothèses effectuées et d'illustrer le raisonnement, le cas échéant, par des schémas. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions. Les résultats établis dans ces questions ne sont toutefois pas indispensables pour le traitement des autres questions du problème.

De façon plus générale, le candidat est amené à expliciter toutes les hypothèses et initiatives qu'il est amené à prendre, y compris en dehors de ces questions.

BY-NC-SA

I Utilisation des nanoparticules d'or en catalyse hétérogène

La combustion du carburant dans un moteur thermique automobile conduit à la formation de monoxyde de carbone, gaz toxique inodore et incolore. Le pot catalytique vise à réduire la nocivité des gaz d'échappement. Le monoxyde de carbone y est oxydé en dioxyde de carbone au contact d'éléments catalyseurs qui contiennent des métaux nobles comme le platine, le palladium ou le rhodium.

Jusqu'à la fin des années 1980, l'or était considéré comme un métal inactif en catalyse, contrairement aux autres métaux nobles précédemment cités. C'est en 1987 qu'une équipe de recherche japonaise a mis en évidence non seulement les propriétés de catalyse remarquables de nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, mais aussi que l'or était le seul métal capable de catalyser cette réaction à température ambiante, voire à plus basse température.

I.A – Influences de la température, de la pression et de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du monoxyde de carbone

On étudie l'équilibre chimique résultant de l'oxydation du monoxyde de carbone par le dioxygène. Toutes les espèces chimiques considérées sont en phase gazeuse à la température T et à la pression totale P fixées et sont assimilées à des gaz parfaits.

Q 1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation en phase gazeuse du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en se ramenant à une mole de dioxygène.

Q 2. Calculer la valeur de la constante thermodynamique $K^{\circ}(T)$ de cet équilibre chimique dans le cas particulier où $T = 298\,\text{K}$.

Q 3. L'état initial est constitué d'un mélange idéal de monoxyde de carbone et de dioxygène gazeux seulement. On définit la proportion initiale de dixoygène par le paramètre σ, égal au rapport de la quantité initiale de dioxygène sur la quantité initiale de monoxyde de carbone. On définit aussi le taux de conversion du monoxyde de carbone comme étant la quantité de monoxyde de carbone qui a réagi, rapportée à la quantité initiale de monoxyde de carbone. On le note α.

Établir la relation qui lie le taux de conversion du monoxyde de carbone à l'équilibre α_e à la constante thermodynamique d'équilibre $K^{\circ}(T)$ à la température T, à la pression totale P du mélange gazeux, à la pression standard P° et à la proportion initiale de dioxygène σ.

Q 4. Indiquer quelles sont les conditions de température et de pression qui favorisent l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ces conditions, discuter de l'intérêt d'utiliser un catalyseur.

Le graphe de la figure 1 représente les variations de la fonction $F : \alpha \mapsto \dfrac{\alpha^2(1+\sigma-\alpha/2)}{(1-\alpha)^2(\sigma-\alpha/2)}$ en fonction de α pour différentes valeurs de σ, dans une échelle semilogarithmique.

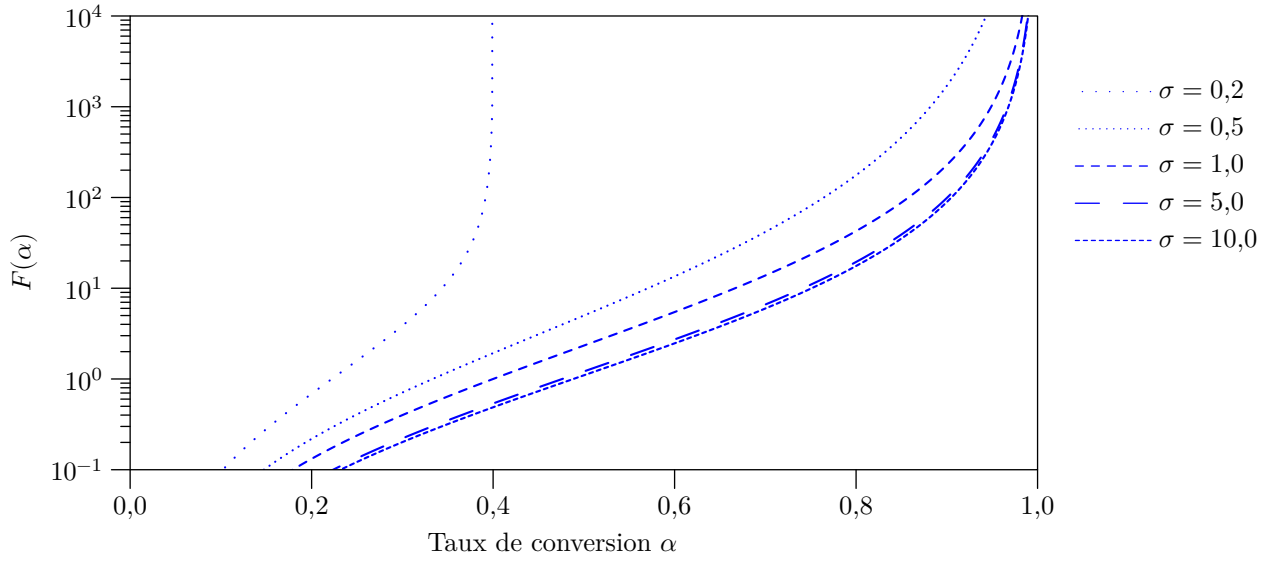


Figure 1

Q 5. Indiquer comment il convient de choisir la proportion initiale de dioxygène σ pour favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone.

BY-NC-SA

I.B – Modèle de Langmuir de l'adsorption

La catalyse de l'oxydation du monoxyde de carbone par des nanoparticules d'or fait intervenir une étape d'adsorption (plus précisément de chimisorption) au cours de laquelle les molécules de monoxyde de carbone viennent se lier, par liaison chimique, à certains sites d'adsorption sur la surface d'une nanoparticule. Un site d'adsoprtion lié à une molécule de monoxyde de carbone est qualifié d'*occupé*, par opposition à un site *vacant*.

On propose de déterminer à l'aide d'un modèle de cinétique chimique dans un premier temps, puis grâce à des arguments de thermodynamique statistique dans un second temps, la fraction des sites d'adsorption occupés à l'équilibre thermodynamique à la température T en fonction de la pression p en monoxyde de carbone. Cette fraction, également appelée *taux d'occupation*, est notée θ. Elle est égale au nombre de sites occupés divisé par le nombre total de sites.

I.B.1) Modèle cinétique

L'adsorption d'une molécule de monoxyde de carbone sur une surface est modélisée par le processus

$$\mathrm{CO(g)} + \mathrm{S_{vacant}} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CO-S}\,, \tag{I.1}$$

où un site d'adsorption vacant est noté $\mathrm{S_{vacant}}$ et un site occupé par une molécule de monoxyde de carbone adsorbée est noté $\mathrm{CO-S}$. La constante de vitesse de la réaction d'adsorption est notée k_a alors que la constante de vitesse du processus réciproque, appelé désorption, est notée k_d.

On suppose que la vitesse de la réaction d'adsorption est d'ordre 1 par rapport à la pression partielle en monoxyde de carbone, notée p, et d'ordre 1 par rapport au taux de sites vacants. De même, on suppose que la vitesse de la réaction de désorption est d'ordre 1 par rapport au taux de sites occupés.

Q 6. Établir l'expression de la vitesse d'apparition des sites occupés, $\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}$, en fonction de k_a, k_d, θ et p.

Q 7. Exprimer θ, lorsque l'équilibre est établi, en fonction du rapport $K = k_a/k_d$ des constantes de vitesse et de la pression p. L'expression obtenue a été établie pour la première fois par Irving Langmuir, physicien et chimiste américain, récipiendaire du prix Nobel de chimie en 1932 pour ses travaux en physico-chimie des surfaces.

I.B.2) Modèle statistique

On propose de retrouver l'expression du taux d'occupation, établi à la question 7 précédente, à l'aide d'arguments de thermodynamique statistique. Pour cela, on considère l'ensemble des N sites d'adsorption et des molécules de monoxyde de carbone, à la pression p et à la température T, supposées maintenues constantes. L'énergie d'un site vacant est choisie arbitrairement nulle, alors que l'énergie d'un site occupé est notée $-\varepsilon$ avec $\varepsilon > 0$. La probabilité d'occupation d'un site est donnée par le facteur de Boltzmann. Tous les sites sont indiscernables. Une configuration microscopique du système étudié est définie par le nombre n ($0 \leqslant n \leqslant N$) de sites occupés.

On pose $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ où k_B est la constante de Boltzmann.

Q 8. Donner l'expression de l'énergie $E(n)$ associée à une configuration microscopique où n sites, parmi les N, sont occupés. On note g_n le nombre de réalisations de cette configuration microscopique. Exprimer g_n en fonction de n et N.

On définit la *fonction de partition* Z comme étant la quantité :

$$Z = \sum_{n=0}^{N} g_n \exp(-\beta E(n))\,. \tag{I.2}$$

Q 9. Donner l'expression de la probabilité $P(n)$ que le système soit dans une configuration où n sites sont occupés, en faisant intervenir Z, g_n et le facteur de Boltzmann.

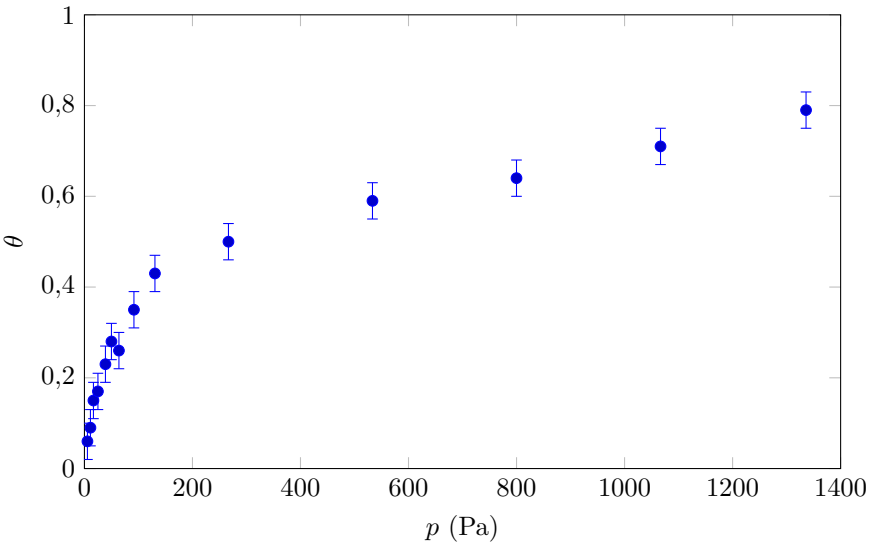
Q 10. On note $\langle n \rangle$ le nombre moyen de sites occupés à l'équilibre thermodynamique. Montrer qu'on peut le calculer ainsi : $\langle n \rangle = \dfrac{1}{\varepsilon}\dfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$.

Q 11. Établir l'expression du taux d'occupation θ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression p du monoxyde de carbone sachant qu'une étude plus approfondie permet d'établir que le facteur $\exp(\beta\varepsilon)$ est proportionnel à la pression p. Par comparaison avec le résultat établi à la question 7, proposer une expression du coefficient de proportionnalité.

BY-NC-SA

I.B.3) Confrontation de mesures expérimentales au modèle de Langmuir

La figure 2 représente des mesures d'adsorption du monoxyde de carbone sur des nanoparticules d'or : le taux d'occupation θ est représenté en fonction de la pression p en monoxyde de carbone à température ambiante fixée. On cherche à modéliser ces données par le modèle de Langmuir qui fournit l'expression de θ en fonction de p obtenue aux questions 7 et 11.



p (Pa)	θ	p (Pa)	θ
5,6	0,06	91,7	0,35
11,1	0,09	130,5	0,43
16,7	0,15	266,6	0,50
25,0	0,17	533,3	0,59
38,9	0,23	799,9	0,64
50,0	0,28	1066,6	0,71
63,9	0,26	1336,0	0,79

Figure 2 Taux d'occupation θ de la surface du catalyseur (nanoparticule d'or) en fonction de la pression p en monoxyde de carbone, à température ambiante[2]

Q 12. On choisit de modéliser les données expérimentales données dans la figure 2 à l'aide du modèle de Langmuir. Estimer une valeur approchée du rapport K des constantes de vitesse compatible avec les mesures dans la limite des faibles pressions. Expliquer de façon argumentée (en s'appuyant par exemple sur une représentation graphique) si cette valeur permet d'accorder le modèle de Langmuir avec les mesures réalisées aux plus hautes pressions.

II Imagerie des nanoparticules d'or

Les nanoparticules sont trop petites pour être visualisées avec un microscope. Des techniques d'imagerie indirecte sont donc développées pour les détecter.

Une équipe de l'université Bordeaux 1 a mis au point il y a une quinzaine d'années une technique de microscopie photothermique qui permet de détecter et de localiser, dans un échantillon, des particules d'or dont le rayon n'excède pas quelques nanomètres. Une étape de ce protocole consiste à chauffer la particule par un faisceau laser et fait l'objet de cette partie.

On considère une sphère d'or, de rayon $a = 10\,\text{nm}$, immobilisée dans un gel constitué très majoritairement d'eau, et chauffée par un faisceau laser.

Le milieu (le gel) entourant la sphère est considéré comme homogène, infini et initialement à la température T_0. On note κ la conductivité thermique du milieu et C_g sa capacité thermique volumique. On supposera que, dans le domaine de températures exploré, ces grandeurs sont indépendantes de la température.

On note $P_{\text{abs}}(t)$ la puissance totale absorbée par la sphère et C_{Au} la capacité thermique volumique de l'or.

Compte tenu de la taille de la nanosphère, on admet que sa température est partout égale à sa température de surface, que l'on note $T_s(t)$.

On suppose que le contact thermique entre le gel et la nanoparticule est parfait donc que $T(a^+, t) = T_s(t)$.

II.A – Équation de la diffusion thermique en géométrie sphérique

Q 13. Montrer, à l'aide d'un argument simple, que la température T en un point du milieu ne dépend spatialement que de r, distance séparant le centre de la nanosphère du point considéré.

Q 14. Effectuer un bilan énergétique entre t et $t + \mathrm{d}t$ pour un système bien choisi et établir l'équation aux dérivées partielles vérifiée par la température $T(r, t)$ dans le milieu :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r,t) = \frac{\kappa}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r}\right)(r,t)\,. \tag{II.1}$$

BY-NC-SA

Cette équation se met sous la forme (le calcul n'est pas demandé) :

$$C_g \frac{\partial T}{\partial t}(r,t) = \frac{\kappa}{r} \frac{\partial^2 (rT)}{\partial r^2}(r,t)\,.$$

II.B – Température dans le milieu en régime stationnaire

On se place en régime stationnaire, c'est-à-dire que les températures de la sphère et du milieu ne dépendent pas du temps.

Q 15. Établir l'expression de la température $T(r)$ dans le milieu en fonction de a, r, T_0 et T_s.

Q 16. En déduire l'expression de la puissance fournie par la nanosphère au milieu extérieur, $P_{\text{sph}\to\text{milieu}}$, en fonction de a, κ et $\delta T_s = T_s - T_0$ sous la forme :

$$P_{\text{sph}\to\text{milieu}} = 4\pi a \kappa\, \delta T_s\,.$$

II.C – Température de surface de la nanosphère

On suppose maintenant que l'intensité du faisceau laser chauffant la nanosphère d'or est modulée sinusoïdalement, la puissance absorbée par la sphère étant donnée par :

$$P_{\text{abs}}(t) = P_0(1+\cos(\Omega t))\,,$$

où P_0 est une constante positive. On admet que l'expression de $P_{\text{sph}\to\text{milieu}}$ établie à la question 16 est valable même en régime variable.

Q 17. En effectuant un bilan énergétique pour la nanosphère entre t et $t+\mathrm{d}t$, établir l'équation différentielle vérifiée par $\delta T_s(t)$ et la mettre sous la forme :

$$\delta T_s(t) + \tau \frac{\mathrm{d}(\delta T_s)}{\mathrm{d}t} = \frac{P_{\text{abs}}(t)}{4\pi\kappa a}\,,$$

où τ est une constante dont on donnera l'expression en fonction des données du problème et dont on vérifiera qu'elle est bien homogène à un temps.

On donne $P_0 = 0{,}375\,\mu\text{W}$ et $\dfrac{\Omega}{2\pi} = 700\,\text{kHz}$.

Q 18. Justifier que la température $T_s(t)$ se met sous la forme approchée :

$$T_s(t) = T_0 + \frac{P_0}{4\pi\kappa a}(1+\cos(\Omega t))\,.$$

Q 19. Donner l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T_s}$ de la température de la surface de la sphère et calculer sa valeur.

II.D – Température du gel autour de la sphère

On admet que la solution de l'équation de la diffusion thermique dans le gel s'écrit :

$$T(r,t) = T_0 + \frac{\alpha}{r}\left(1+\exp\left(-\frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right)\cos\left(\Omega t - \frac{r-a}{r_{\text{th}}}\right)\right)\,,$$

où α est une constante réelle et $r_{\text{th}} = \sqrt{\dfrac{2\kappa}{\Omega C_g}}$.

Q 20. Interpréter physiquement la constante r_{th} et citer un autre domaine de la physique où l'on rencontre une situation similaire.

Q 21. Établir l'expression de la constante α en fonction de P_0 et κ.

Q 22. En considérant que $a \ll r_{\text{th}}$, déterminer l'expression de l'élévation moyenne $\overline{\delta T} = \langle T(r,t) - T_0 \rangle$ de la température du milieu contenu dans une sphère de rayon r_{th} autour de la nanoparticule, la moyenne étant effectuée sur le temps puis sur le volume de la sphère de rayon r_{th}. L'exprimer en fonction de a, r_{th} et de $\overline{\delta T_s}$ (voir question 19). Évaluer numériquement $\overline{\delta T}$.

Q 23. Proposer une technique permettant de révéler les variations faibles de l'indice optique du gel induites par cette variation de température.

BY-NC-SA

III Propriétés optiques du métal or

On souhaite modéliser les propriétés optiques de l'or à l'état métallique à l'aide du modèle de Drude. Pour ce faire, on considère que le métal est composé d'un ensemble d'ions supposés fixes, qui constituent le réseau cristallin, et d'un gaz d'électrons libres de se déplacer sur des distances très largement supérieures aux distances interatomiques. Chaque électron porte la charge $-e$ et possède une masse notée m_e.

En l'absence d'excitation électromagnétique extérieure, l'état du métal est stationnaire et qualifié d'état de repos. Il est désigné par les grandeurs physiques suivantes, indicées par 0, indépendantes du temps. Les champs électrique et magnétique au repos, en un point M, sont identiquement nuls : $\overrightarrow{E}_0(M) = \vec{0}$ et $\overrightarrow{B}_0(M) = \vec{0}$. Les électrons sont animés d'un mouvement d'agitation thermique, mais la vitesse moyenne des électrons qui se situent au voisinage d'un point M est nulle : $\vec{v}_0(M) = \vec{0}$. Au repos, le métal est électriquement neutre à l'échelle locale : le nombre moyen d'électrons par unité de volume est égal au nombre moyen d'ions par unité de volume. On note n_{e0} le nombre moyen d'électrons par unité de volume dans l'état de repos du métal, supposé uniforme.

La propagation d'une onde électromagnétique vient perturber localement l'état de repos du métal. On suppose que cette perturbation est d'amplitude suffisamment faible pour que les différentes grandeurs physiques puissent s'écrire comme la somme de la valeur de cette grandeur au repos, indicée par 0 et d'une valeur perturbée, indicée par le chiffre 1. Ainsi, le champ électrique, le champ magnétique, le champ de vitesse des électrons et le nombre moyen d'électrons libres par unité de volume s'écrivent respectivement comme suit :

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{E}(M,t) &= \overrightarrow{E}_0(M) + \overrightarrow{E}_1(M,t) = \vec{0} + \overrightarrow{E}_1(M,t)\,,\\
\overrightarrow{B}(M,t) &= \overrightarrow{B}_0(M) + \overrightarrow{B}_1(M,t) = \vec{0} + \overrightarrow{B}_1(M,t)\,,\\
\vec{v}(M,t) &= \vec{v}_0(M) + \vec{v}_1(M,t) = \vec{0} + \vec{v}_1(M,t)\,,\\
n_e(M,t) &= n_{e0} + n_{e1}(M,t)\,.
\end{aligned}$$

Les grandeurs $\overrightarrow{E}_1(M,t)$, $\overrightarrow{B}_1(M,t)$, $\vec{v}_1(M,t)$ et $n_{e1}(M,t)$ sont associées à la propagation de l'onde électromagnétique dans le milieu. Leurs amplitudes respectives sont supposées suffisamment faibles pour qu'on se limite à un traitement linéaire : tous les calculs se limiteront à des termes qui s'expriment au premier ordre vis-à-vis des amplitudes indicées par le chiffre 1. Ci-dessous est présenté un exemple de linéarisation au premier ordre du produit de deux grandeurs $a(M,t)b(M,t)$ où le terme du second ordre est finalement négligé :

$$\begin{aligned}
a(M,t)b(M,t) &= (a_0 + a_1(M,t))(b_0 + b_1(M,t))\\
&= \underbrace{a_0 b_0}_{\text{ordre 0}} + \underbrace{a_0 b_1(M,t) + b_0 a_1(M,t)}_{\text{ordre 1}} + \underbrace{a_1(M,t)b_1(M,t)}_{\text{ordre 2 négligeable}}\\
&\simeq a_0 b_0 + a_0 b_1(M,t) + b_0 a_1(M,t)\,.
\end{aligned}$$

III.A – Mouvement des électrons libres

On s'intéresse dans un premier temps au mouvement des électrons libres. Le gaz d'électrons libres est assimilé à un fluide. On note respectivement m_e et $-e$ la masse et la charge électrique d'un électron. On suppose qu'en plus de la force d'interaction avec le champ électromagnétique de l'onde, les électrons sont soumis à une force dissipative qui modélise leurs interactions avec le réseau cristallin : $-\dfrac{m_e}{\tau}\vec{v}_1(M,t)$. Le mouvement des électrons est supposé non relativiste ($\|\vec{v}_1\| \ll c$, où c est la célérité de la lumière dans le vide). Dans l'approximation linéaire, l'équation du mouvement des électrons se met sous la forme approchée

$$m_e \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}(M,t) = -e\overrightarrow{E}_1(M,t) - \frac{m_e}{\tau}\vec{v}_1(M,t)\,. \tag{III.1}$$

Q 24. Expliquer pourquoi, compte tenu des hypothèses retenues, la composante magnétique de la force exercée par l'onde électromagnétique sur les électrons n'apparaît pas dans l'équation du mouvement (III.1).

Q 25. Exprimer, dans l'approximation linéaire, la densité volumique de courant électrique $\vec{j}_1(M,t)$ dans le métal en fonction, entre autres, de la vitesse moyenne des électrons $\vec{v}_1(M,t)$, puis établir l'équation différentielle liant $\vec{j}_1(M,t)$ et $\overrightarrow{E}_1(M,t)$.

III.B – Relation de dispersion

On suppose que le métal est soumis à une onde électromagnétique, harmonique de pulsation ω, dont le champ électrique s'écrit ainsi en notation complexe :

$$\underline{\overrightarrow{E}}_1(M,t) = \underline{\tilde{E}}_1 \exp\left(\mathrm{i}(\omega t - \underline{n}\frac{\omega}{c}x)\right)\vec{e}_y\,, \tag{III.2}$$

BY-NC-SA

où $\underline{n} \in \mathbb{C}$ est appelé *indice complexe* du métal. L'espace est rapporté à la base orthonormée cartésienne $(O;\vec{e}_x,\vec{e}_y,\vec{e}_z)$.

Q 26. Justifier que l'onde électromagnétique considérée peut être qualifiée de plane, progressive, transverse et que son état de polarisation est rectiligne.

Q 27. Rappeler l'expression des équations de Maxwell dans le milieu considéré, en faisant intervenir $n_{e1}(M,t)$, $\vec{j}_1(M,t)$, $\overrightarrow{E}_1(M,t)$ et $\overrightarrow{B}_1(M,t)$.

Q 28. Montrer que les caractéristiques de l'onde électromagnétique imposent $n_{e1}(M,t)=0$.

Q 29. Établir l'équation aux dérivées partielles qui régit l'évolution spatiale et temporelle du champ électrique $\overrightarrow{E}_1(M,t)$ dans le métal. On fera apparaître la pulsation plasma définie par la relation $\omega_p = \sqrt{\dfrac{n_{e0}e^2}{m_e\varepsilon_0}}$.

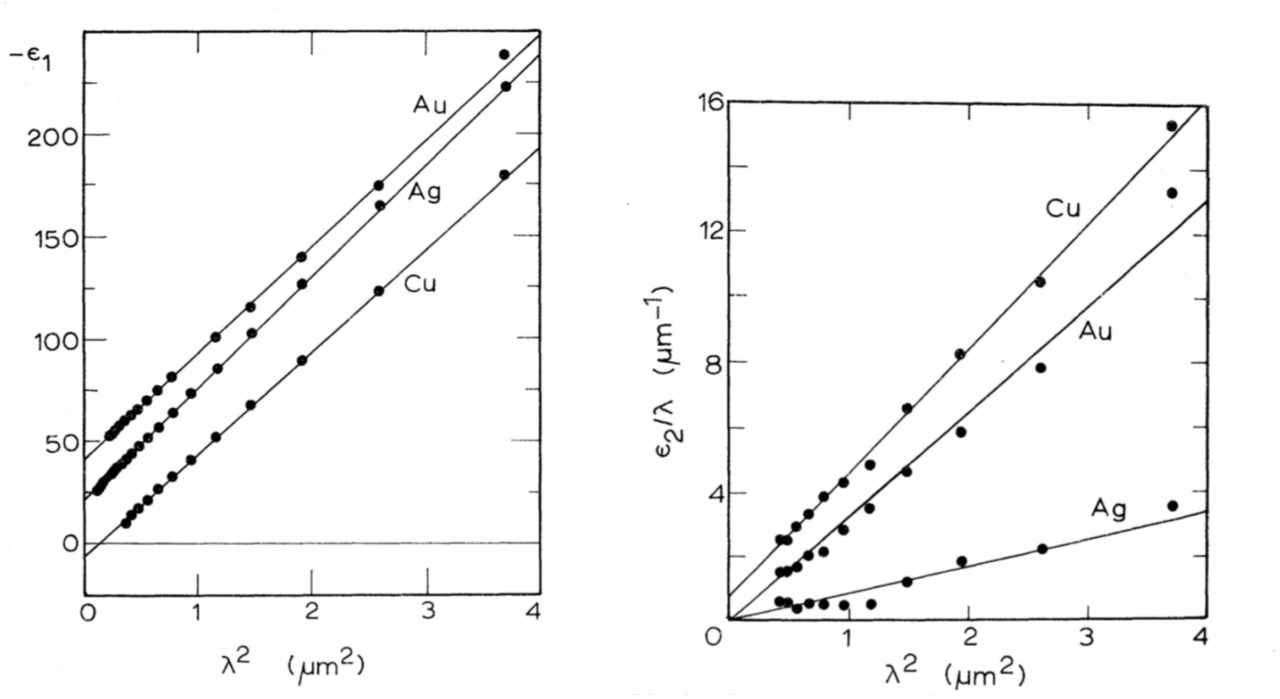
Q 30. Établir que le champ électrique (III.2) est solution de l'équation aux dérivées partielles précédente à condition que :

$$\underline{n}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \mathrm{i}\dfrac{\omega}{\tau}}\,. \tag{III.3}$$

Q 31. Déterminer les expressions des constantes diélectriques ε_1 et ε_2 (qui sont des grandeurs réelles) telles que $\underline{n}^2 = \varepsilon_1 - \mathrm{i}\varepsilon_2$. Exprimer ε_1 et ε_2 en fonction de ω, ω_p et τ.

Q 32. En déduire les expressions asymptotiques des constantes diélectriques ε_1 et ε_2 dans la limite où $\omega\tau \gg 1$, et comparer ε_1 et ε_2 dans cette limite.

La figure 3 représente un ensemble de données expérimentales relatives aux constantes diélectriques de différents métaux. L'or correspond au symbole Au. Sur la figure de gauche est représentée l'allure de $-\varepsilon_1$ en fonction de la longueur d'onde ($\lambda = 2\pi c/\omega$) au carré, et sur la figure de droite, ε_2/λ en fonction de la longueur d'onde au carré λ^2, dans une certaine gamme de longueurs d'onde.



(a) Tracé de $-\varepsilon_1$ en fonction de λ^2

(b) Tracé de ε_2/λ en fonction de λ^2.

Figure 3 Évolution des constantes diélectriques de différents métaux en fonction de la longueur d'onde[3] ; par souci de lisibilité, l'ordonnée à l'origine des droites représentant $-\varepsilon_1$ en fonction de λ^2 pour l'or (Au) et l'argent (Ag) est arbitraire

Q 33. Exploiter la figure 3 et les résultats théoriques précédents pour déterminer des valeurs numériques approchées du nombre moyen d'électrons libres n_{e0} dans le métal or et de la constante de temps τ. Comparer la valeur de n_{e0} obtenue à celle qu'on peut déduire des données relatives à l'or qui figurent en fin d'énoncé.

BY-NC-SA

IV Résonance plasmon des nanoparticules d'or

IV.A – Pulsation propre d'une nanoparticule d'or

Les nanoparticules d'or[1]

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. En effet, lorsque le nuage d'électrons est déplacé par rapport aux noyaux métalliques par interaction avec le champ électrique, il se crée une force de rappel due à l'attraction coulombienne entre noyaux et électrons (figure 4). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface.

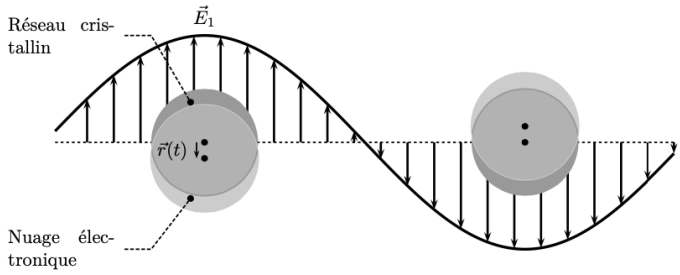


Figure 4 Représentation schématique des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons libres par rapport au réseau cristallin des noyaux métalliques

La fréquence de résonance plasmon dépend de la nature du métal. Elle a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. Si la particule est sphérique et beaucoup plus petite que la longueur d'onde (rayon < quelques dizaines de nanomètres) alors la position de la résonance plasmon est indépendante de la taille de la particule [...]. Elle dépend alors des propriétés du métal et du milieu environnant. Ainsi, des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance plasmon vers 520-530 nm (absorption dans le vert) et sont rouges. L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée si caractéristique.

Pour interpréter le rappel du nuage des électrons libres et en déduire une expression de la pulsation propre Ω de son mouvement d'oscillation, il faut s'intéresser à la séparation des charges électriques qui résulte du déplacement de ce nuage électronique. La figure 4 suggère qu'on peut modéliser cette distribution de charges électriques par la superposition de deux boules, de même rayon R, qu'on peut considérer uniformément chargées en volume, l'une correspondant au nuage des électrons libres, l'autre au réseau cristallin des noyaux métalliques, et dont le décalage est donné par le vecteur $\vec{r}(t)$. Ce déplacement reste bien inférieur au rayon R de la nanoparticule.

Q 34. Déterminer une expression du champ électrostatique à l'intérieur de la nanoparticule, qui résulte du déplacement du nuage électronique par rapport au réseau cristallin. Commenter le résultat obtenu.

IV.B – Modélisation de la réponse d'une nanoparticule à une excitation électromagnétique

On considère une nanoparticule d'or sphérique, de rayon R, placée dans le vide. En première approche, on assimile son nuage électronique à un oscillateur harmonique, de masse égale à $\frac{4}{3}\pi R^3 n_{e0} m_e$, et de pulsation propre $\Omega = \omega_P/\sqrt{3}$ excité par le champ électrique d'une onde électromagnétique incidente. On note $\overrightarrow{E}_1(O,t)$ le champ électrique de cette onde au centre O de la nanoparticule, à l'instant t. On admet que ce centre se confond avec le centre du réseau cristallin, considéré comme fixe dans le référentiel d'étude. On suppose également que le champ électrique est uniforme à l'échelle de la nanoparticule.

Q 35. Justifier que l'équation différentielle vérifiée par le vecteur déplacement $\vec{r}(t)$ du nuage électronique par rapport au centre O de la nanoparticule s'écrit sous la forme

$$\frac{\mathrm{d}^2\vec{r}(t)}{\mathrm{d}t^2} + \Omega^2\vec{r}(t) = -\frac{e}{m_e}\overrightarrow{E}_1(O,t)\,.$$

On se place désormais en régime sinusoïdal forcé où $\overrightarrow{E}_1(O,t) = \tilde{E}_1\cos(\omega t - \varphi)\vec{e}_y$ où φ est une constante.

Q 36. Déterminer l'expression de la représentation complexe du déplacement $\underline{\vec{r}}$ en régime sinusoïdal forcé en fonction, entre autres, de $\underline{\overrightarrow{E}}_1$, représentation complexe du champ électrique de l'onde incidente.

BY-NC-SA

Q 37. En déduire l'expression du moment dipolaire électrique $\vec{\underline{p}}$ de la nanoparticule en fonction de $\vec{\underline{E}}_1$ sous la forme

$$\vec{\underline{p}} = \varepsilon_0 \underline{\alpha}(\omega) \vec{\underline{E}}_1 \,.$$

Q 38. Expliciter la polarisabilité complexe $\underline{\alpha}(\omega)$ en fonction de ω, Ω, ω_p et R. Préciser la dimension du module $|\underline{\alpha}(\omega)|$ de la polarisabilité complexe.

La polarisabilité complexe de la nanoparticule traduit sa réponse à une excitation électromagnétique sinusoïdale extérieure.

Q 39. Étudier et interpréter qualitativement le comportement de $|\underline{\alpha}(\omega)|$ en fonction de la pulsation ω. Indiquer quelle modification principale entraîne la prise en compte d'effets dissipatifs dans le mouvement du nuage électronique.

Un modèle plus précis, tenant à la fois compte du caractère dissipatif du mouvement du nuage électronique et de l'indice optique n_0 du milieu transparent dans lequel se trouve la nanoparticule d'or, conduit à l'expression suivante de la polarisabilité complexe :

$$\underline{\alpha}(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\underline{n}^2 - n_0^2}{\underline{n}^2 + 2n_0^2} \,, \tag{IV.1}$$

où $\underline{n}^2$ est l'indice complexe de l'or au carré, donné par la relation (III.3). On montre aussi que la puissance électromagnétique absorbée par une nanoparticule d'or est proportionnelle à la valeur absolue de la partie imaginaire de sa polarisabilité complexe $\underline{\alpha}(\omega)$.

Q 40. Vérifier que la relation (IV.1) est compatible avec l'expression, déterminée à la question 37, de la polarisabilité complexe d'une nanoparticule placée dans le vide lorsqu'on néglige les phénomènes dissipatifs ($\omega\tau \gg 1$).

Q 41. Calculer la valeur de la longueur d'onde principalement absorbée par des nanoparticules d'or présentes dans le verre d'un vitrail ($n_0 = 1{,}5$). Conclure quant à la couleur par transmission des vitraux de la cathédrale de Chartres mentionnés dans l'introduction du sujet.

Données et formulaire

Constantes physiques

Masse de l'électron	$m_e = 9{,}11 \times 10^{-31}$ kg
Charge élémentaire	$e = 1{,}60 \times 10^{-19}$ C
Permittivité diélectrique du vide	$\varepsilon_0 = 8{,}85 \times 10^{-12}$ F·m^{-1}
Célérité de la lumière dans le vide	$c = 3{,}00 \times 10^{8}$ m·s^{-1}
Constante des gaz parfaits	$R = 8{,}31$ J·K^{-1}·mol^{-1}

Données thermodynamiques à 298 K

	O_2(g)	CO(g)	CO_2(g)
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^o$ (kJ·mol^{-1})		–110,6	–393,5
Entropie molaire standard S^o (J·K^{-1}·mol^{-1})	204,8	197,6	213,7

BY-NC-SA

Données relatives à l'or

Symbole de l'élément chimique or	Au
Type de réseau cristallin	cubique à faces centrées
Rayon atomique	135 pm
Configuration électronique à l'état fondamental	[Xe] $6s^1$ $4f^{14}$ $5d^{10}$
Capacité thermique volumique	$C_{Au} = 2{,}5 \times 10^6$ J·K^{-1}·m^{-3}

Données relatives au gel (partie II***)***

Conductivité thermique du gel	$\kappa = 0{,}6$ W·m^{-1}·K^{-1}
capacité thermique volumique	$C_g = 4{,}2 \times 10^6$ J·K^{-1}·m^{-3}

Formulaire

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\,\overrightarrow{A}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}\,\overrightarrow{A}) - \Delta\overrightarrow{A}$$

$$(x+y)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$$

• • • FIN • • •

[1] D'après l'article **Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or**, par J. Piard *et al.*, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 107, mars 2013.

[2] Données extraites de : H. Hartshorn, C.J. Pursell, B.D. Chandler (2009). Adsorption of CO on supported gold nanoparticule catalysts: a comparative study. *Journal of Physical Chemistry C, 113* (24), 10718–10725.

[3] D'après P.B. Johnson et R.W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).

BY-NC-SA

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Régime sinusoïdal forcé
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Équations différentielles linéaires
- Régimes transitoires
- Calcul algébrique : sommes, produits, binôme et systèmes linéaires
- Nombres complexes et trigonométrie

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/centrale/mp