

ANALE « ZÉRO » - EX 2

Étude de deux nano-objets

Cet exercice s'intéresse à l'interaction lumière-matière pour deux nano-objets : les cyanines et les nanocristaux Cadmium-Sélénium.

Un dossier documentaire est mis à la disposition du candidat pour répondre aux questions posées.

Un raisonnement scientifique est attendu à chaque réponse.

Après les Led (Light Emitting Diodes) et les Oled (Organic Leds), bienvenue aux QLed, avec un Q pour Quantum. Cette nouvelle génération d'écrans utilise en effet des « boîtes quantiques » pour allumer les pixels. Ces minuscules nanoparticules émettent de la lumière lorsqu'elles sont excitées. Cette curiosité de laboratoire pourrait devenir une nouvelle technologie d'affichage.

La société américaine QD Vision, issue du MIT (Massachusetts Institute of Technology), a ainsi présenté un prototype au salon « Society of Information Display 2011 » consacré aux écrans.

Source : Forum Futura Sciences

On propose de trouver le lien entre la taille d'un nano-objet et la couleur de la lumière perçue.

1. Montrer par un raisonnement quantitatif simple qu'une molécule de cyanine est un objet de taille nanométrique.

2. Recopier sur votre copie la figure 3.2. du document 3, puis compléter le mécanisme d'absorption par une molécule de cyanine. Vérifier que la variation d'énergie ΔE correspondant à l'absorption d'un photon par une molécule de cyanine représentée sur le document 2 est de l'ordre de quelques électron-volts.

3. Montrer que l'énergie cinétique moyenne d'un électron qui participe à une double liaison d'une molécule de cyanine de longueur L est :

$$E_c = \frac{h^2}{8 \cdot m_e \cdot L^2}$$

4. Justifier l'évolution de l'énergie de fluorescence ΔE en fonction de la taille du nanocristal.

5. Déterminer la taille d'un des trois nanocristaux présentés dans le document 5.

Document 1 : Données

- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8$ m·s⁻¹
- Valeur de l'électron-volt : $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19}$ J
- Masse de l'électron : $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg
- Longueur moyenne d'une liaison covalente : $\ell = 0,1$ nm

Document 2 : La cyanine, un colorant organique

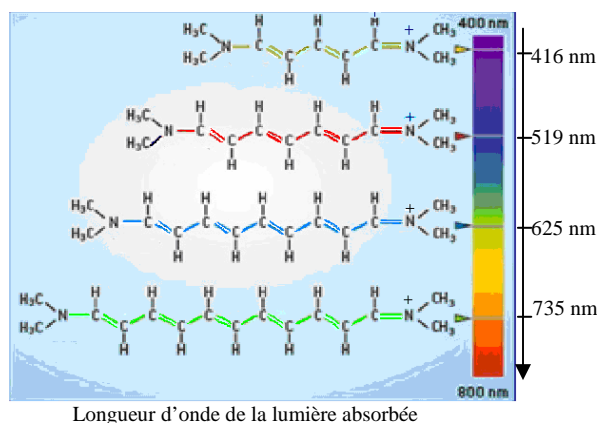
Les cyanines sont des colorants organiques répandus. Par exemple, on les utilise dans les pellicules pour la photographie argentique en couleur. La longueur L d'une telle molécule détermine la longueur d'onde lumineuse λ qu'elle absorbe, c'est-à-dire la couleur absorbée. La couleur de la substance vue en lumière blanche sera donc complémentaire de la couleur absorbée.

Dans ces molécules, chaque électron qui participe à une double liaison se répartit tout le long de la chaîne.

Autrement dit, la molécule se comporte comme un segment de fil conducteur.

Quel est le spectre d'énergie de ces électrons ? Il dépend de la longueur L de la molécule et l'explication fait appel à la mécanique quantique. Depuis le début du XX^{ème} siècle, on sait que tout corpuscule se comporte aussi comme une onde. Quelles sont les longueurs d'onde possibles dans un fil conducteur ? On peut utiliser l'analogie avec une corde vibrante de longueur L , fixée à ses deux extrémités. Ces dernières devant être des nœuds de l'onde, le mode fondamental de vibration correspond à une longueur d'onde de de Broglie $\lambda_{DB} = 2L$. Ainsi, plus un fil conducteur est court, plus la longueur d'onde associée à l'électron est petite.

D'après Pour la science



Document 3 : Éapes du processus d'absorption de la cyanine

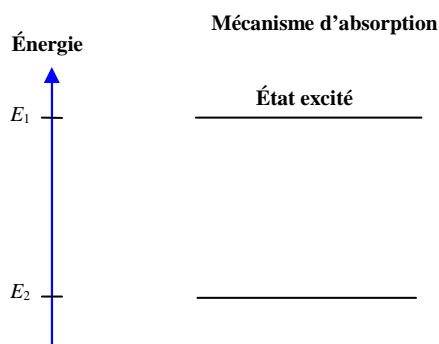


figure 3.1

figure 3.2

Document 4 : Le nanocristal CdSe, une nanoparticule semi-conductrice

Des nanosphères de sélénure de cadmium de quelques nanomètres de diamètre sont utilisées comme marqueurs fluorescents. Dans une telle sphère, l'onde associée à un électron mobile est confinée, ce qui produit des niveaux d'énergie discrets. L'écart entre niveaux, qui détermine la couleur de fluorescence, dépend notamment de la taille de la nanosphère. Le choix de cette taille permet alors d'obtenir la couleur de fluorescence désirée.

Selon les mêmes principes que ceux à l'œuvre dans les molécules de cyanines, seule la taille des sphères détermine la couleur de ces objets.

Si l'énergie cinétique de l'électron augmente, les différences d'énergie augmentent aussi.

Des nanosphères de 5 nm de diamètre ont ainsi une fluorescence de couleur bleue, tandis que celles mesurant 20 nm sont rouges.

D'après Pour la science

Document 5 : Influence du rayon d'un nanocrystal sur l'énergie de fluorescence

Dans un semi-conducteur macroscopique, les états d'énergie électroniques se répartissent de façon continue en deux bandes appelées bande de valence et bande de conduction. Elles sont séparées par une bande dite interdite où il n'y a pas d'état d'énergie permise pour les électrons. Par excitation lumineuse il est possible de transférer un électron du haut de la bande de valence (état fondamental) au bas de la bande de conduction (état excité). La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par l'excitation d'un nanocrystal initialement dans son état fondamental (généralement par absorption d'un photon) immédiatement suivie d'une désexcitation du nanocrystal par émission spontanée d'un photon de même longueur d'onde.

Les expériences effectuées sur les premiers nanocristaux semi-conducteurs dans les années 90 ont montré que les états électroniques ne se répartissent pas en bandes d'énergie mais en un ensemble de niveaux discrets. Il s'agit d'un effet quantique dû à la dimension réduite du nanocrystal.

Source CEA

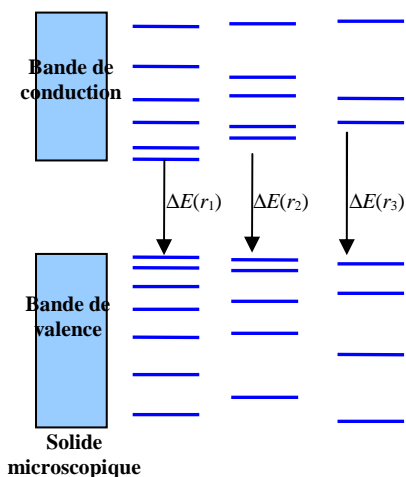


Figure 5.1. Niveaux d'énergie discrets de nanocristaux de tailles différentes

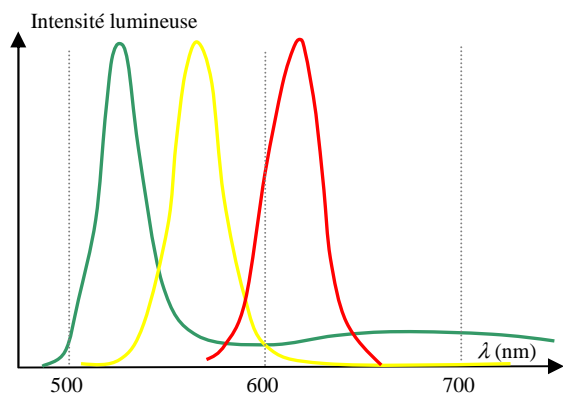


Figure 5.2. Spectre de fluorescence de trois nanocristaux de rayons différents

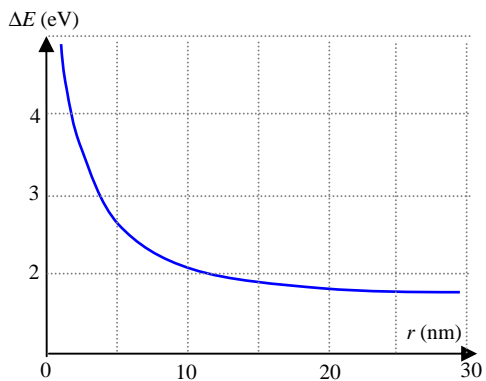
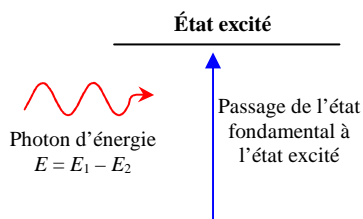


Figure 5.3. Évolution de l'énergie ΔE de fluorescence en fonction du rayon d'un cristal

Correction

1. La longueur moyenne d'une liaison covalente est de 0,1 nm (document 1). Les molécules de cyanine ont une chaîne principale comptant entre 9 et 15 atome, soit une taille d'un ordre de grandeur du nanomètre.
2. Mécanisme d'absorption. *Remarque : la question n'est pas claire. On ne sait pas trop ce qui est attendu...*



Les molécules de cyanines présentées absorbent des radiations visibles. Ce qui correspond à une énergie par photon de : $E = h \cdot c / \lambda$, avec λ compris entre 400 et 800 nm. E est comprise entre $2,5 \cdot 10^{-19}$ et $5 \cdot 10^{-19}$ J, soit 1,5 à 3 eV.

3. D'après le cours de mécanique quantique, on sait que le lien entre longueur d'onde λ et quantité de mouvement $p = mv$ d'une particule avec ou sans masse est : $p = h / \lambda$. D'autre part, l'énergie cinétique vaut $E_c = \frac{1}{2} m v^2$. Enfin le document 3 nous dit que $\lambda = 2L$. Donc :

$$E_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{p^2}{m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{h^2}{m \cdot \lambda^2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{h^2}{m \cdot (2L)^2} = \frac{h^2}{8mL^2}$$

4. Plus le nano cristal est petit, plus L est petit, donc plus E_c est grande. Le document 4 indique que « Si l'énergie cinétique de l'électron augmente, les différences d'énergie augmentent aussi ». Donc plus le nanocristal est petit, plus l'écart d'énergie ΔE est grand.

5. Prenons l'exemple du nanocristal dont l'émission par fluorescence se situe dans le jaune, à environ 550 nm. Cela correspond à un ΔE de 2,3 eV, soit une taille, d'après le graphique 5.3 de 8 ou 9 nm.