

Adsorption de molécules de cristaux liquides sur des surfaces métalliques

Ce problème est consacré à l'étude de l'auto-assemblage de molécules de cristaux liquides sur la surface de cristaux d'or. Des travaux récents publiés dans la revue Langmuir (Langmuir, 2014, 30, 13275), ont montré que les systèmes considérés ici, sans chiralité à trois dimensions, peuvent devenir chiraux dans l'état adsorbé sur un substrat bien choisi. On se propose d'étudier ici quelques aspects de l'émergence de cette chiralité.

La première partie du problème est consacrée à l'étude de la structure d'une surface particulière d'un cristal d'or, la surface Au(111). Cette structure est généralement modélisée à partir d'un modèle mécanique présenté partiellement ici.

La deuxième partie vise à comprendre l'origine des interactions molécule-substrat ou molécule-molécule de type Van der Waals.

La troisième partie s'intéresse aux résultats expérimentaux concernant les assemblages moléculaires et propose une analyse de la structure observée. La thermodynamique du système adsorbé est également abordée.

Les trois parties sont indépendantes et peuvent être abordées séparément. Il est toutefois préférable d'avoir lu l'introduction de la partie I avant d'aborder la partie III.

Un document réponse est fourni en 2 exemplaires pour permettre une réponse plus aisée à certaines questions de la partie III. Un des 2 exemplaires peut servir de brouillon, l'autre doit être remis avec la copie.

On rappelle :

- l'expression du gradient d'une fonction f en coordonnées sphériques :

$$\vec{\text{grad}}f = \frac{\partial f}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \vec{u}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi$$

- le développement limité : $\sqrt{1+\epsilon} = 1 + \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + O(\epsilon^3)$

- la formule d'analyse vectorielle : $(\vec{A} \cdot \vec{\text{grad}}) \vec{A} = \vec{\text{grad}} \frac{A^2}{2} + \text{rot} \vec{A} \wedge \vec{A}$

On donne les valeurs numériques suivantes :

Charge élémentaire :	$e \simeq 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron :	$m \simeq 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Permittivité diélectrique du vide :	$\epsilon_0 \simeq 8,9 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Rayon de Bohr :	$a_0 \simeq 53 \times 10^{-12} \text{ m}$
Constante de Boltzmann :	$k_B \simeq 1,4 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Planck :	$h \simeq 6,6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Debye :	$1 \text{ D} \simeq 3,3 \times 10^{-30} \text{ USI}$

I Reconstruction de la surface Au(111)

Description

Comme tous les métaux nobles, l'or cristallise dans un réseau cubique à faces centrées. On rappelle que l'on repère les plans atomiques d'un cristal par les coordonnées du vecteur qui leur est orthogonal. Ainsi, les plans (111) sont les plans orthogonaux à la grande diagonale de la maille cubique faces centrées. On s'intéresse ici à la surface (111) d'un cristal d'or, appelée Au(111).

Les plans (111) du volume du cristal possèdent la structure cristalline hexagonale représentée sur la figure 1. On a également indiqué sur la figure 1 deux directions particulières des plans (111), $\langle 11\bar{2} \rangle$ et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, où l'on a utilisé la notation cristallographique $\bar{2}=-2$.

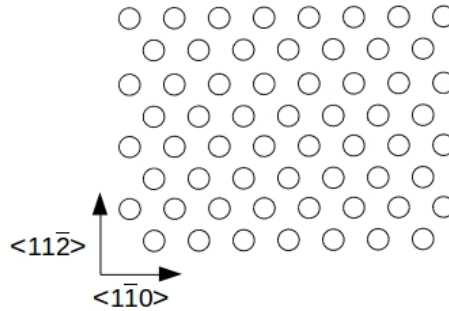


FIGURE 1 – Structure cristalline des plans (111) d'un réseau cubique à faces centrées.

La surface Au(111) ne possède pas la structure cristalline des plans (111) du volume du cristal, on dit qu'elle est reconstruite. La force motrice de cette reconstruction est de relaxer une partie de la contrainte de surface due à la différence de coordination entre les atomes de surface et ceux du volume. La reconstruction se traduit par le fait que la densité d'atomes de la couche de surface est plus importante de 4% que celle des couches de volume. Ainsi, comme le montre la figure 2, 23 atomes de surface (en gris) sont disposés sur 22 atomes du premier plan de volume (en blanc).

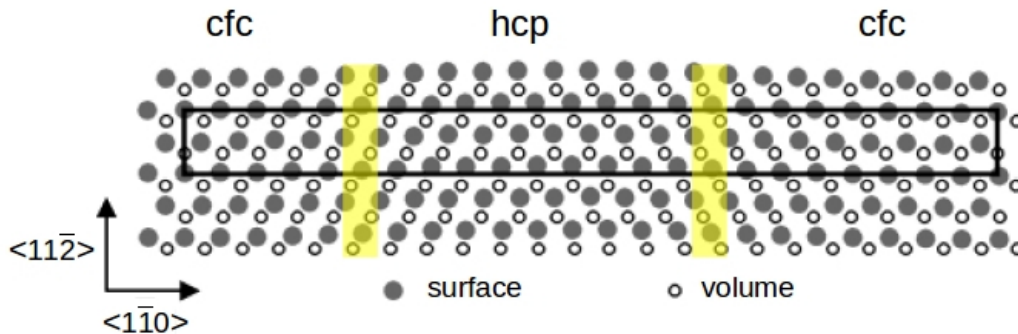


FIGURE 2 – Reconstruction de la surface Au(111). Les atomes de la surface sont représentés en gris, ceux du premier plan de volume en blanc. Les zones d'empilement cubique face centrées (cfc) et hexagonal compact (hcp) sont indiquées. Les zones d'atomes hors site sont également repérées schématiquement par les lignes jaunes. La maille élémentaire de la surface reconstruite est représentée par un rectangle noir.

Les observations par microscopie à effet tunnel et par diffraction de rayons X ou d'atomes d'Hélium indiquent que les atomes de surface passent de sites de symétrie cubique à faces centrées (qui continuent l'empilement naturel de type ABC du volume) à des sites de symétrie hexagonale compacte (correspondant à un empilement de type ABA). Entre ces zones d'empilement compact, les atomes sont hors site et plus rapprochés les uns des autres : on a donc une compression non uniforme des atomes de surface.

Les atomes hors site sont plus hauts que les autres sur la surface (d'environ 0,03nm), ce sont eux qui donnent naissance aux lignes claires observées sur les images de microscopie à effet tunnel (voir figure 3). La direction de compression des atomes est la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ou l'une des deux autres directions équivalentes de la surface Au(111). Les images de microscopie à effet tunnel permettent d'orienter la surface Au(111) puisque les lignes claires permettent d'identifier les directions de type $\langle 11\bar{2} \rangle$, ce qui sera utilisé dans la partie III.



FIGURE 3 – Image par microscopie à effet tunnel de la surface Au(111). La taille de la zone imagée est 10nm x 10nm. Le réseau hexagonal des atomes de la surface Au(111) est observé. Les lignes plus claires correspondent aux atomes hors site, elles permettent de repérer les directions de type $\langle 11\bar{2} \rangle$.

Ce phénomène de reconstruction de surface est interprété dans le cadre d'un modèle mécanique simple appelé modèle de Frenkel-Kontorova, dont on propose d'étudier ici quelques aspects sans chercher à décrire quantitativement les phénomènes observés sur Au(111).

Le modèle de Frenkel-Kontorova

Dans ce modèle unidimensionnel, l'interaction entre la couche atomique de surface et le volume est modélisée par une énergie potentielle sinusoïdale $W(x)$ de période a :

$$W(x) = \frac{1}{2}W_0 \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \right)$$

tandis que l'interaction entre 2 atomes de la surface est modélisée par un ressort de longueur à vide $b < a$ et de constante de raideur k .

Dans la suite, on note x_n la position du $n^{\text{ème}}$ atome de surface.

1. Représenter le potentiel $W(x)$ et donner l'expression des différentes forces s'exerçant sur le $n^{\text{ème}}$ atome de surface.
2. En introduisant les grandeurs sans dimension $\xi_n = \frac{x_n}{a} - n$, $P_0 = \frac{a}{a-b}$, et $l_0 = \sqrt{\frac{ka^2}{2W_0}}$, montrer que la chaîne d'atomes de surface est en équilibre si on a pour tout n :

$$\xi_{n-1} - 2\xi_n + \xi_{n+1} = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin(2\pi\xi_n) \quad (1)$$

Préciser la signification physique de ξ_n , P_0 et l_0^2 .

3. En calculant ξ_2 , ξ_3 et ξ_4 , montrer que la donnée de $\xi_0 = 0$ et de ξ_1 vérifiant $-\frac{1}{4} \leq \xi_1 < 0$ et

$$\frac{\pi \sin(2\pi\xi_1)}{l_0^2} = -(1 + 4\xi_1)$$

fournit une solution d'équilibre.

Représenter sur un dessin les positions de 5 atomes successifs par rapport au potentiel $W(x)$. Commenter.

4. Montrer que la situation où tous les atomes de surface sont équidistants et au fond des puits du potentiel W est également une situation d'équilibre. On parle alors de phase commensurable.
5. On se propose d'étudier maintenant la limite continue de l'équation (1) valable lorsque ξ_n varie très lentement avec n . Montrer que dans cette limite, on peut connaître ξ_n en résolvant l'équation différentielle :

$$\frac{d^2\xi}{du^2} = \frac{\pi}{2l_0^2} \sin(2\pi\xi) \quad (2)$$

et en écrivant ensuite $\xi_n = \xi(u = n)$.

Préciser pour quelles valeurs du paramètre l_0 l'utilisation de la limite continue est pertinente.

6. Montrer que l'intégration de l'équation (2) conduit à :

$$\left(\frac{d\xi}{du}\right)^2 = \frac{1}{2l_0^2} (1 - \cos(2\pi\xi)) + \gamma^2 \quad (3)$$

où γ est une constante d'intégration.

En utilisant l'équation (3), préciser la valeur de $\left(\frac{d\xi}{du}\right)^2$ pour $\xi = 0$.

7. On étudie d'abord le cas $\gamma = 0$. Qualitativement, comment varie alors ξ lorsque les atomes de surface sont au voisinage des minima du potentiel W ?

On admet que pour $b < a$, la solution de l'équation (3) obtenue en imposant $\xi = -\frac{1}{2}$ pour $u = 0$ s'écrit :

$$\xi(u) = -\frac{2}{\pi} \arctan(e^{\pi u/l_0}) \quad \text{avec} \quad \frac{d\xi}{du} = \frac{1}{l_0} \sin(\pi\xi)$$

Tracer la courbe $\xi(u)$. Commenter le signe de $\frac{d\xi}{du}$. Montrer que la solution consiste en deux phases commensurables séparées par une zone que l'on appellera dislocation et dont on précisera la largeur.

8. On se place maintenant dans le cas où γ est différent mais voisin de 0 (avec toujours $b < a$). La figure 4 présente la courbe $\xi(u)$. A partir de l'équation (3) discuter précisément le signe et la périodicité de $\frac{d\xi}{du}$. Reproduire la figure 4 sur votre copie et indiquer la position des dislocations et des phases commensurables.
9. Dans la limite continue, montrer que la tension du ressort immédiatement à droite de l'atome situé en u est :

$$t(u) = ka \left\{ \frac{d\xi}{du} + \frac{1}{P_0} \right\}$$

10. En déduire que pour γ voisin de 0, on a :

$$t(u) \approx ka \left\{ -\left| \frac{\sin(\pi\xi)}{l_0} \right| + \frac{1}{P_0} \right\}$$

Représenter graphiquement t en fonction de ξ .

A quelle condition existe-t-il des points où l'on peut couper la chaîne sans qu'il ne se passe rien ? Dans toute la suite, on supposera la condition précédente réalisée.

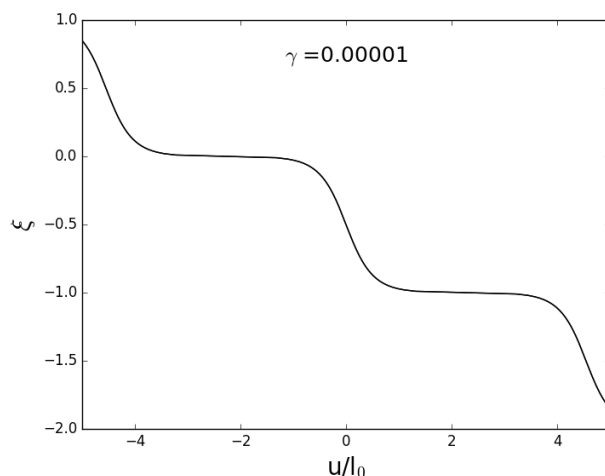


FIGURE 4 – Allure de la fonction $\xi(u)$ pour $\gamma \simeq 0$. On a supposé $\xi(u) = -\frac{1}{2}$ pour $u = 0$.

11. Pour les différents points de coupe possibles, discuter la stabilité de l'équilibre obtenu après coupe. Indiquer grossièrement les points de coupe où l'on obtient un équilibre stable sur la courbe $\xi(u)$ tracée à la question 8.
12. Un opérateur coupe la chaîne dans une position d'équilibre stable caractérisée par ξ_0 . Il amène ensuite réversiblement le dernier atome de la chaîne semi-infinie de gauche jusqu'à la position d'équilibre stable suivante en ayant rajouté une dislocation dans la chaîne. Montrer que pour le dernier atome de la chaîne, ξ varie d'une valeur ξ_0 à la valeur $\xi_0 - 1$. Dans la limite γ voisin de 0, montrer que le travail que doit fournir l'opérateur est :

$$W_{op} = ka^2 \left(\frac{2}{\pi l_0} - \frac{1}{P_0} \right)$$

13. En déduire à quelle condition la chaîne sans dislocation est la solution la plus stable. Commenter, en mettant en particulier en évidence le rôle du désaccord $a - b$.
14. Discuter de l'application d'un modèle de ce type pour décrire la reconstruction de Au(111). Quelle modification du modèle pourrait-on envisager pour décrire les longueurs différentes des zones d'empilement cubique et de celles d'empilement hexagonal ?

II Interactions de Van der Waals

Dans cette partie, on se propose d'étudier sommairement les interactions entre deux dipôles électrostatiques, regroupées génériquement sous le nom d'interactions de Van der Waals :

- interaction dipôle permanent - dipôle permanent
- interaction dipôle permanent - dipôle induit
- interaction dipôle induit - dipôle induit.

L'objectif est de comprendre et de modéliser la nature des interactions de Van der Waals entre atomes ou entre molécules non polaires (ie. ne présentant pas de dipôle électrostatique permanent). On illustrera les résultats généraux par l'exemple d'atomes d'hydrogène en interaction.

II.1 Energie d'ionisation de l'atome d'hydrogène

On décrit l'atome d'hydrogène dans le cadre du modèle de Bohr où un électron est en orbite circulaire autour du proton.

15. Rappeler l'argument de Bohr qui permet d'obtenir le rayon a_0 de l'orbite correspondant à l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Exprimer a_0 en fonction des constantes fondamentales.
16. Exprimer l'énergie d'ionisation E_I d'un atome d'hydrogène en fonction de a_0 , ε_0 et e .
Sous quel nom cette énergie d'ionisation est-elle connue ?
Donner la valeur numérique de E_I en eV.

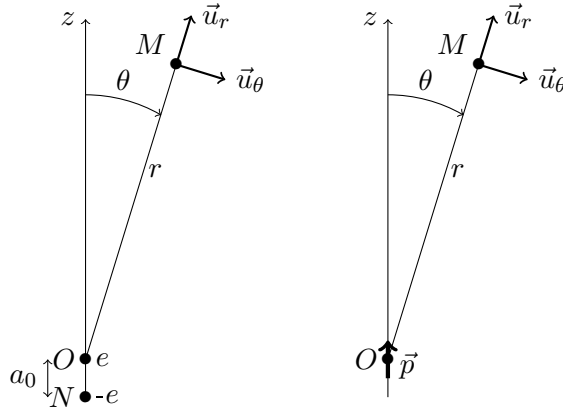


FIGURE 5 – Dipôle électrostatique d'un atome d'hydrogène.

II.2 Potentiel et champ créés par un dipôle électrostatique

Un atome d'hydrogène n'a pas de dipôle électrostatique permanent mais il possède à chaque instant un moment dipolaire \vec{p}_1 . On cherche ici à calculer le potentiel et le champ créés par ce dipôle électrostatique instantané.

On adopte la géométrie décrite sur la figure 5 : le proton est situé au point O et l'électron au point N de l'axe (Oz) avec $\vec{ON} = -a_0\vec{u}_z$ où a_0 est le rayon de Bohr.

17. Donner l'expression du moment dipolaire $\vec{p}_1 = p_1\vec{u}_z$.
Quelle est l'unité de p_1 dans le système international ?
Donner la valeur numérique de p_1 dans cette unité puis en Debye.

On considère un point M repéré par ses coordonnées sphériques r et θ (voir figure 5) et on se place dans le cadre de l'approximation dipolaire $r \gg a_0$.

18. Exprimer, à l'ordre le plus bas non nul, le potentiel $V_1(r, \theta)$ créé par le dipôle \vec{p}_1 en M en fonction de p_1 , r et θ .
19. En déduire le champ électrique \vec{E}_1 créé par ce dipôle en M . Montrer que :

$$\vec{E}_1(M) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3} [3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u}_r)\vec{u}_r - \vec{p}_1].$$

Commenter la dépendance en r de E_1 .

II.3 Interaction entre deux dipôles rigides et fixes

On place maintenant au point M une charge q .

20. Donner l'énergie d'interaction entre la charge q et le dipôle \vec{p}_1 placé en O .

On place maintenant au point M le dipôle instantané \vec{p}_2 d'un deuxième atome d'hydrogène.

21. Montrer que l'énergie d'interaction des deux dipôles s'écrit :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1(M) = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2(O)$$

où $\vec{E}_1(M)$ est le champ électrique créé en M par le dipôle \vec{p}_1 et $\vec{E}_2(O)$ est le champ électrique créé en O par le dipôle \vec{p}_2 .

22. On considère la géométrie décrite sur la figure 6 : θ_1 (resp. θ_2) est l'angle entre \vec{u}_z et \vec{p}_1 (resp. \vec{p}_2). φ est l'angle entre les plans (\vec{u}_z, \vec{p}_1) et (\vec{u}_z, \vec{p}_2) .

Montrer que l'énergie d'interaction entre les dipôles \vec{p}_1 et \vec{p}_2 s'écrit :

$$\mathcal{E}_{dip-dip} = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi]$$

23. L'interaction entre leurs dipôles instantanés conduit-elle à une interaction entre deux atomes d'hydrogène ? Justifier.

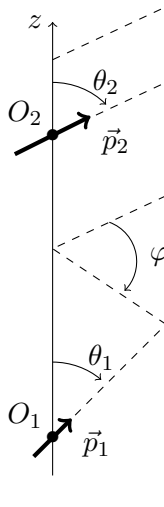


FIGURE 6 – 2 dipôles rigides en interaction.

II.4 Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit

24. Qu'appelle-t-on dipôle induit d'un atome ou d'une molécule ? Définir la polarisabilité α , que l'on supposera isotrope, d'un atome ou d'une molécule. Quelle est la dimension de cette grandeur ? Donner un ordre de grandeur de α pour l'atome d'hydrogène.

On s'intéresse dans un premier temps à l'action d'une charge ponctuelle q_1 placée en O sur un atome ou une molécule polarisable, de polarisabilité α , placé en M .

25. Exprimer la force $\vec{F}_{p_2 \rightarrow q_1}$ exercée sur la charge q_1 par le dipôle \vec{p}_2 qu'elle induit pour l'atome ou la molécule placé en M .

26. En déduire que l'énergie d'interaction correspondante est

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{2}\alpha\epsilon_0 E_1^2(M)$$

où $\vec{E}_1(M)$ est le champ créé par la charge ponctuelle au point M .

On remplace maintenant la charge ponctuelle q_1 par un dipôle \vec{p}_1 . On admet que l'expression de l'énergie d'interaction entre le dipôle permanent \vec{p}_1 et le dipôle qu'il induit pour l'atome ou la molécule placé en M reste la même que celle trouvée à la question précédente, $\vec{E}_1(M)$ étant maintenant le champ créé par le dipôle \vec{p}_1 au point M .

27. Montrer que l'énergie d'interaction entre le dipôle permanent \vec{p}_1 en O et le dipôle induit en M s'écrit :

$$\mathcal{E}_{dip-ind} = -\frac{\alpha}{2\epsilon_0} \frac{p_1^2}{(4\pi r^3)^2} [1 + 3\cos^2\theta]$$

où θ est l'angle entre la direction de \vec{p}_1 et la droite OM .

28. On cherche à estimer l'énergie d'interaction entre deux atomes d'hydrogène en moyennant l'énergie d'interaction sur toutes les orientations possibles, supposées équiprobables, du dipôle instantané \vec{p}_1 . Sachant que la polarisabilité de l'atome d'hydrogène est $\alpha \approx 4\pi a_0^3$, montrer que l'énergie d'interaction entre atomes d'hydrogène ainsi calculée est :

$$\mathcal{E}_{dip-ind,H-H} = -2E_I \left(\frac{a_0}{r}\right)^6$$

où E_I est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène calculée à la question 16.

En quoi cette approche est-elle incomplète pour décrire l'interaction entre 2 atomes d'hydrogène ?

II.5 Interaction entre deux dipôles induits

On se propose d'améliorer la description précédente dans le cadre d'un modèle d'électron élastiquement lié.

On considère deux atomes d'hydrogène dont les protons sont supposés fixes en O_1 et O_2 . On se place dans un repère orthonormé d'origine O_1 dont l'axe des z est la droite (O_1O_2) . La distance O_1O_2 est notée r . La position de l'électron du premier atome est repérée par les coordonnées (x_1, y_1, z_1) , celle du deuxième par les coordonnées $(x_2, y_2, r + z_2)$ (voir figure 7).

Les distances O_2M_2 et O_1M_1 sont supposées très faibles devant r .

On suppose que la force exercée par le proton de l'atome 1 (resp. 2) sur l'électron 1 (resp. 2) est une force de rappel élastique de la forme $-K\overrightarrow{O_1M_1}$ (resp. $-K\overrightarrow{O_2M_2}$).

29. Montrer que la constante de raideur K est liée à la polarisabilité α de l'atome par $K = \frac{e^2}{\alpha\epsilon_0}$.

30. En utilisant le résultat de la question 19, exprimer la force $\vec{F}_{p_1 \rightarrow e_2}$ exercée par le dipôle de l'atome 1 sur l'électron de l'atome 2 à l'ordre le plus bas en $\frac{x_1}{r}$, $\frac{y_1}{r}$, $\frac{z_1}{r}$, $\frac{x_2}{r}$, $\frac{y_2}{r}$ et $\frac{z_2}{r}$.

31. En déduire que :

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 = -\omega_0^2 x_1 - \omega_1^2 x_2 \\ \ddot{x}_2 = -\omega_0^2 x_2 - \omega_1^2 x_1 \\ \ddot{y}_1 = -\omega_0^2 y_1 - \omega_1^2 y_2 \\ \ddot{y}_2 = -\omega_0^2 y_2 - \omega_1^2 y_1 \end{cases}$$

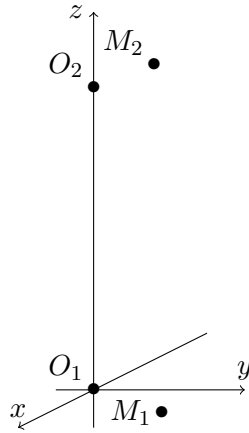


FIGURE 7 – Positions des protons et des électrons de deux atomes d’hydrogène : les protons sont en O_1 et O_2 et les électrons en M_1 et M_2 .

$$\begin{cases} \ddot{z}_1 = -\omega_0^2 z_1 + 2\omega_1^2 z_2 \\ \ddot{z}_2 = -\omega_0^2 z_2 + 2\omega_1^2 z_1 \end{cases}$$

et donner les expressions de ω_0^2 et ω_1^2 en fonction de α , e , ϵ_0 , m et r .

Exprimer le rapport $\frac{\omega_1^2}{\omega_0^2}$ en fonction de r et a_0 . Commenter.

32. Quelles sont les pulsations propres du système ?

On s’intéresse maintenant à la version quantique de ce problème.

33. Quels sont les niveaux d’énergie associés à un oscillateur harmonique de pulsation propre ω ?

34. A quelle condition portant sur la température T peut-on considérer que tous les oscillateurs harmoniques associés aux modes propres de vibration précédemment déterminés sont dans leur état fondamental ?

Dans quelle gamme de température cette condition est-elle vérifiée ?

35. Montrer que l’énergie U du système s’écrit alors :

$$U \approx 3\hbar\omega_0 \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{a_0}{r} \right)^6 \right]$$

36. A quoi correspond le premier terme de l’expression précédente ? Et le deuxième ? L’interaction entre les 2 atomes est-elle attractive ou répulsive ?

37. Ecrire une relation entre $\hbar\omega_0$ et E_I pour que le terme d’interaction trouvé soit en accord avec l’expression générale de l’énergie d’interaction dipôle induit - dipôle induit entre deux atomes ou molécules polarisables :

$$\mathcal{E}_{ind-ind} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi)^2 r^6} \frac{E_{I1} E_{I2}}{E_{I1} + E_{I2}}$$

où E_{Ii} est l’énergie d’ionisation de l’atome i et α_i sa polarisabilité.

38. Comparer le résultat obtenu pour l’énergie d’interaction de deux atomes d’hydrogène à celui de la question 28.

39. L’énergie d’interaction dipôle induit - dipôle induit est donc de la forme $\mathcal{E}_{ind-ind} = -\frac{A}{r^6}$. Donner la valeur numérique approximative de A dans le cas de 2 atomes d’hydrogène lorsque l’énergie $\mathcal{E}_{ind-ind}$ est exprimée en meV et la distance r en nm.

III Adsorption de molécules de cristaux liquides sur un substrat d'or

La molécule H5T est une molécule du type de celle représentée sur la figure 8 avec 5 carbones dans chacune des 6 chaînes alkyles. Elle fait partie de la famille des triphénylènes qui sont des cristaux liquides ce qui explique qu'on s'intéresse à contrôler ses propriétés d'interface avec des substrats métalliques. La molécule H5T présente, en situation de chaînes alkyles étendues, une distance bord à bord de $D = 2,2$ nm (voir figure 12).

On se propose d'étudier dans cette partie l'interface entre la surface d'un cristal d'or Au(111) (voir partie I) et une solution contenant des molécules H5T.

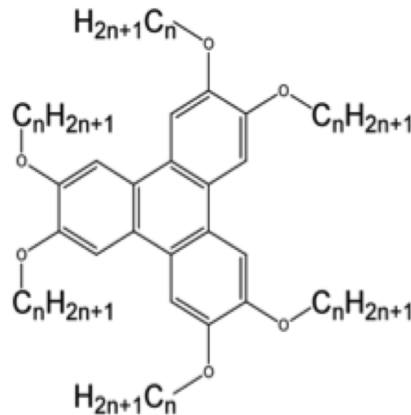


FIGURE 8 – Molécule de cristal liquide avec un cœur triphénylène et 6 chaînes alkyles contenant chacune $n - 1$ groupements CH₂ et 1 groupement CH₃.

III.1 Observation du réseau des molécules H5T sur Au(111) formé à haute température (réseau α)

Lorsque la solution contenant les molécules H5T est déposée sur un substrat porté à environ 60 °C, les molécules H5T s'auto-organisent pour former sur le substrat un réseau hexagonal bidimensionnel qui peut être observé à différentes échelles par microscopie à effet tunnel (Figure 9).

40. Représenter la maille élémentaire du réseau cristallin moléculaire bidimensionnel. Combien y a-t-il de molécules dans chaque maille élémentaire ?

Sur les images de la figure 9, on peut également observer la surstructure associée à la reconstruction de la surface Au(111), décrite dans la partie I. Elle est soulignée par les pointillés jaunes sur la Figure 9a. On rappelle que cette surstructure est parallèle à l'une des trois directions équivalentes de type $\langle 11\bar{2} \rangle$ de Au(111).

41. Représenter sur le document réponse les 2 directions équivalentes à la direction $\langle 11\bar{2} \rangle$.
42. En vous aidant de la figure 9 et de la figure 1, préciser l'orientation du réseau moléculaire de H5T par rapport aux directions cristallographiques de Au(111).

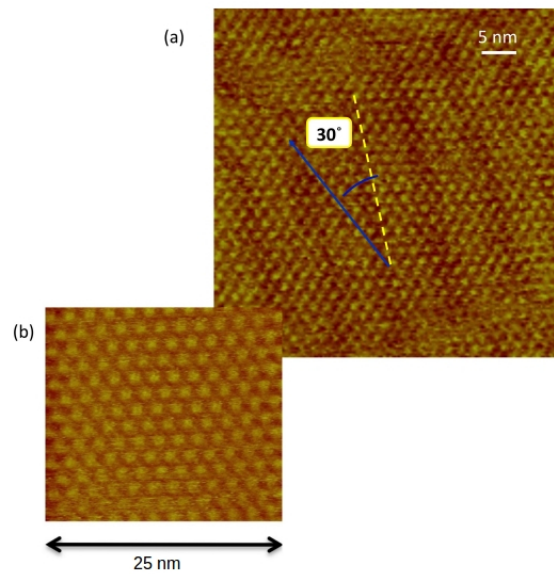


FIGURE 9 – Images au microscope à effet tunnel du réseau formé par les molécules H5T adsorbées sur Au(111) à haute température (réseau α). Les zones imagées ont pour dimensions 50nmx50nm pour l'image (a) et 25nmx25nm pour l'image (b).

III.2 Mise en évidence d'un réseau moléculaire coexistant avec le réseau α , formé à température ambiante

Lorsque les molécules H5T sont déposées sur un substrat Au(111) à température ambiante, on observe un deuxième type de réseau moléculaire, que l'on appellera β , désorienté d'environ 14° par rapport au réseau précédent (Figure 10).

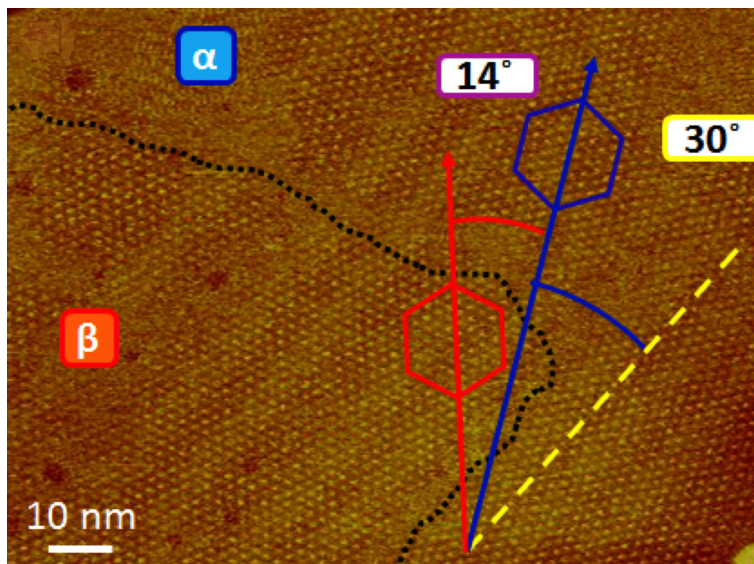


FIGURE 10 – Mise en évidence des réseaux α et β , désorientés de 14° l'un par rapport à l'autre.

Le paramètre de maille de la surface Au(111) (i.e. la distance entre deux atomes d'or plus proches voisins) est $a=0,288$ nm.

43. La distance mesurée entre deux molécules H5T voisines adsorbées (paramètre de maille du réseau moléculaire) du réseau α est $P_\alpha = 2,0 \pm 0,1$ nm. Est-ce compatible avec le modèle représenté en bleu sur la figure 11 ?

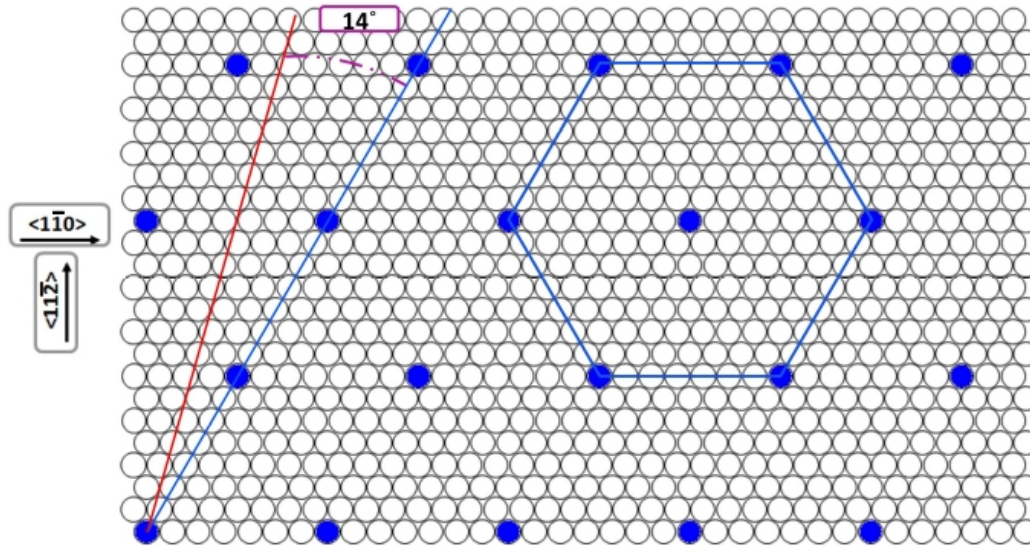


FIGURE 11 – Réseaux cristallins atomiques et moléculaires. Ronds blancs : réseau atomique d’Au(111) ; ronds bleus : réseau α de H5T ; la ligne rouge indique l’orientation du réseau β de H5T.

44. On mesure quasiment le même paramètre de maille pour les deux réseaux α et β . Comme pour le réseau α , on fait l’hypothèse que chaque molécule du réseau β est située à l’aplomb d’un atome de la surface Au(111). Construire la maille élémentaire du réseau β sur la figure du document réponse sur laquelle sont déjà représentés le réseau atomique de Au(111), le réseau α et l’orientation du réseau β , à 14° du réseau α . On supposera que le point d’intersection des lignes bleues et rouges en bas à gauche de la figure est également un noeud du réseau β . Donner les valeurs précises de l’angle entre les deux réseaux et des paramètres de maille des réseaux α et β . Commenter.

III.3 Interprétation des structures observées pour les réseaux moléculaires

La structure moléculaire est imposée par des interactions molécule-substrat et molécule-molécule. Comme la molécule H5T n’est pas chargée et ne possède pas de dipôle permanent, on fait l’hypothèse que les interactions majoritaires sont les interactions de Van der Waals dipôle induit / dipôle induit étudiées partie II.

45. La structure d’équilibre de la molécule H5T, calculée numériquement pour une molécule isolée est représentée sur la figure 12. Pourquoi la molécule s’oriente-t-elle à plat sur le substrat ?

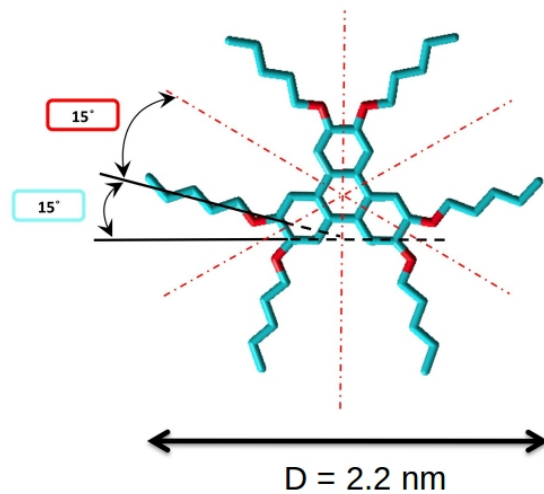


FIGURE 12 – Géométrie de la molécule H5T.

Interactions intermoléculaires entre deux H5T voisins

L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux groupements CH_3 peut être calculée. Elle s'écrit :

$$E_{\text{CH}_3/\text{CH}_3}(d) = -\frac{0.17}{d^6} \text{meV}$$

où d est la distance entre les groupements CH_3 exprimée en nm.

46. Commenter l'expression littérale et la valeur numérique de cette énergie à la lumière des résultats de la partie II.
 Comparer l'énergie d'interaction de Van der Waals à l'énergie thermique à température ambiante en supposant $d \approx 0,5$ nm.
47. On prend en compte les répulsions stériques entre groupements CH_3 par un terme en $1/d^{12}$ de sorte que l'énergie potentielle d'interaction correspondante s'écrit :

$$W(d) = 4E \left(\left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \right)$$

avec $E = 10,3$ meV et $\sigma = 0,4$ nm.

Quelle est l'origine physique des répulsions stériques ?

Représenter précisément la fonction $W(d)$. Pourquoi le rapprochement de deux groupements CH_3 en deçà de 0,4 nm est-il très peu probable ?

On fait l'hypothèse que les molécules de H5T sont adsorbées avec leurs chaînes alkyles étendues et à plat sur le substrat.

48. Compte tenu des données expérimentales, la géométrie représentée sur la figure 13 pour deux molécules voisines est-elle possible ?

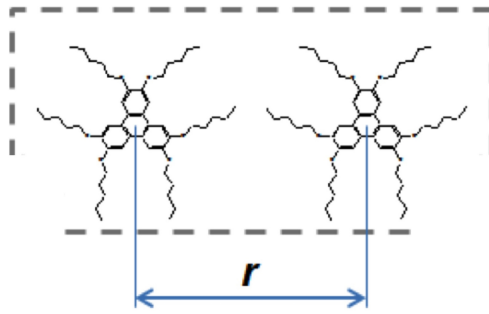


FIGURE 13 – Deux molécules H5T voisines.

49. La Figure 14 présente l'énergie d'interaction calculée entre 2 molécules voisines distantes de $r = 2,0$ nm en fonction de leur orientation (caractérisée par l'angle ϕ). Cette énergie a été calculée en ne prenant en compte que l'interaction entre les groupements CH_3 des extrémités des chaînes alkyles des 2 molécules.

Justifier cette hypothèse.

Comment s'interprète l'observation d'une énergie largement positive autour de $\phi = 0^\circ$ et négative pour des angles autour de $\phi = 14^\circ$?

Discuter précisément la pseudo-périodicité de la figure 14.

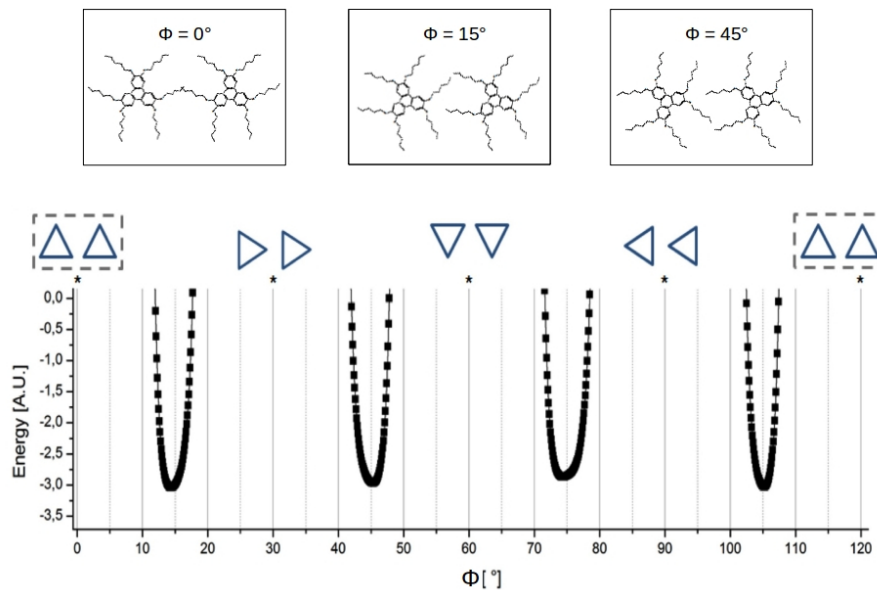


FIGURE 14 – Energie d'interaction calculée entre 2 molécules H5T distantes de $r = 2,0$ nm en fonction de leur orientation. $\phi = 0^\circ$ correspond à la situation de la figure 13. On remarquera que pour r fixé, quand ϕ change, la distance entre les extrémités des chaînes alkyles des 2 molécules varie.

50. Pour chacun des 2 réseaux α et β , préciser quelles sont les 2 orientations possibles du triangle triphénylène par rapport au réseau sous-jacent de Au(111). Représenter les triangles correspondant sur la figure du document réponse. Expliquer pourquoi tous les triangles triphénylène d'un même réseau moléculaire sont orientés de la même façon.

Rôle du substrat Au(111)

On cherche maintenant à interpréter la stabilisation des deux réseaux moléculaires α et β , en prenant en compte la structure moléculaire d'une molécule unique présentée sur la Figure 12 et l'orientation d'une molécule par rapport au substrat Au(111) dans son réseau adsorbé, α ou β , déduite des questions précédentes.

Pour cela :

- on admettra que l'orientation des chaînes alkyles est favorisée le long des directions axiales de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ de Au(111). L'énergie d'interaction de Van der Waals entre chaîne alkyle et substrat pour cette orientation des chaînes a été mesurée à $-0,105$ eV par groupement CH_2 (ou CH_3). Pour toute orientation différente des chaînes alkyles, l'énergie d'interaction de Van der Waals par CH_2 sera prise égale à $-0,105/p$ en eV, où p est un paramètre plus grand que 1 que l'on cherchera à déterminer dans la suite.
- on admettra également que les interactions de Van der Waals calculées entre un cœur triphénylène (à plat sur le substrat et sans chaîne alkyle) et un substrat d'or sont celles présentées sur la figure 15.

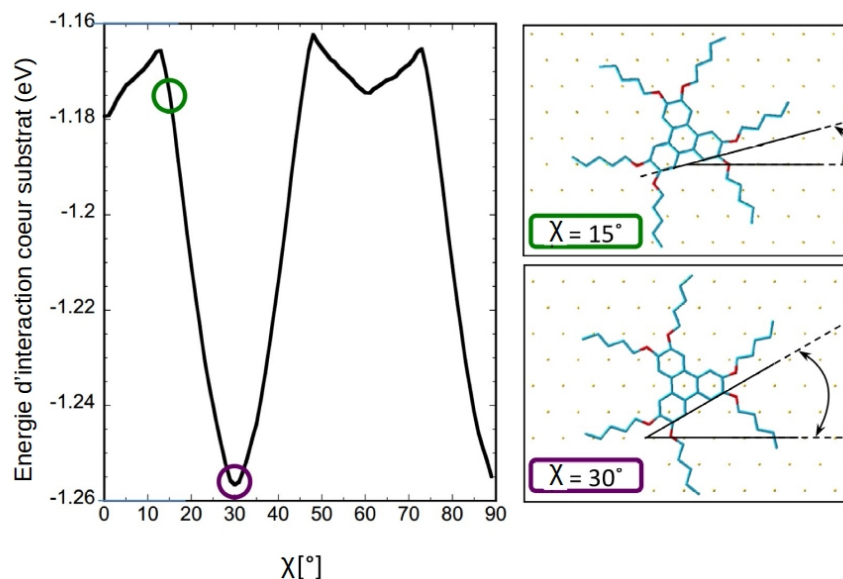


FIGURE 15 – Énergie d'interaction de Van der Waals entre un cœur triphénylène et le substrat d'or, en fonction de l'angle χ , défini par l'orientation du triangle triphénylène par rapport à la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Dans les deux inserts de droite, le réseau atomique de Au(111) est représenté. Les chaînes alkyles de H5T sont représentées même si elles ne sont pas prises en compte dans le calcul de l'énergie d'interaction cœur substrat.

51. Interpréter la figure 15. Quelle est l'orientation stabilisée par les interactions molécule-substrat d'un cœur triphénylène par rapport au substrat Au(111)? Proposer une explication en s'aidant des inserts de la figure 15.
52. En s'appuyant sur la figure du document réponse, déduire les énergies d'interaction cœur triphénylène/substrat par molécule, pour chacun des réseaux moléculaires α et β .
53. En s'aidant des inserts de la figure 15, déterminer et discuter l'orientation des chaînes alkyles pour les deux réseaux α et β .
54. En déduire, pour chacun des 2 réseaux, la valeur des énergies d'interaction chaîne alkyle/substrat par molécule H5T.

55. Donner, en fonction du paramètre p , l'expression de l'énergie totale des interactions molécule-substrat par molécule H5T, notée ε_α pour le réseau α et ε_β pour le réseau β .
56. Que suggèrent les observations expérimentales sur la nature des interactions qui stabilisent chacun des 2 réseaux observés ?

III.4 Thermodynamique du système adsorbé

Pour comprendre comment les deux réseaux cohabitent et déterminer un ordre de grandeur du paramètre p , on considère la thermodynamique du système "réseaux moléculaires adsorbés sur Au(111)" en équilibre avec la solution de molécules H5T. Dans un premier temps on considère un seul réseau en équilibre avec la solution.

57. Le système considéré est "l'ensemble des molécules adsorbées sur le substrat", son nombre de particules n'est pas fixé. La solution forme un réservoir de molécules et la température T est imposée. De quel type d'ensemble statistique s'agit-il ?

On admettra que la solution est idéale et que son potentiel chimique s'écrit

$$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \frac{c}{c_0}$$

où c est la concentration de la solution en molécules H5T et c_0 une concentration de référence. On considère dans un premier temps un seul type de site d'adsorption, d'énergie $\varepsilon < \mu_0$, et on néglige les interactions entre molécules adsorbées. On suppose que les sites sont indépendants les uns des autres et que chaque site peut contenir 0 ou 1 molécule adsorbée. On note N_s le nombre de sites d'adsorption possibles et N_a le nombre de molécules adsorbées.

58. On rappelle que la probabilité d'occupation d'un site est :

$$\frac{1}{\xi} e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Comment appelle-t-on ξ ? Exprimer la probabilité de non-occupation d'un site. En déduire ξ .

59. Quelle est la fonction de partition Ξ de la monocouche moléculaire de surface constituée des N_s sites indépendants ? En déduire le grand potentiel Ω .
60. Montrer que le taux de couverture $\theta = \frac{N_a}{N_s}$ est donné par :

$$\theta = \frac{\frac{c}{c_0} e^{-\beta(\varepsilon - \mu_0)}}{1 + \frac{c}{c_0} e^{-\beta(\varepsilon - \mu_0)}}$$

Représenter les courbes $\theta(c)$ à T fixée et $\theta(T)$ à c fixée (on rappelle que $\varepsilon < \mu_0$). Commenter.

Rôle des interactions entre molécules

On prend maintenant en compte les interactions entre molécules de façon phénoménologique dans un modèle de champ moyen. Pour cela, on remplace ε par $\varepsilon + 3\theta\varepsilon_i$, ε_i étant l'énergie d'interaction entre deux molécules voisines.

61. Justifier le facteur 3 et le facteur θ dans l'expression ci-dessus.
62. Établir une relation liant le taux de couverture $\theta = \frac{N_a}{N_s}$ à la concentration c .
63. Montrer que :

$$\beta(\mu - \mu^*) = \frac{2T_c}{T} x + \ln \frac{1-x}{1+x} \quad (4)$$

où on a posé $x = 1 - 2\theta$, $\mu^* = \varepsilon + \frac{3}{2}\varepsilon_i$ et $T_c = -\frac{3\varepsilon_i}{4k_B}$.

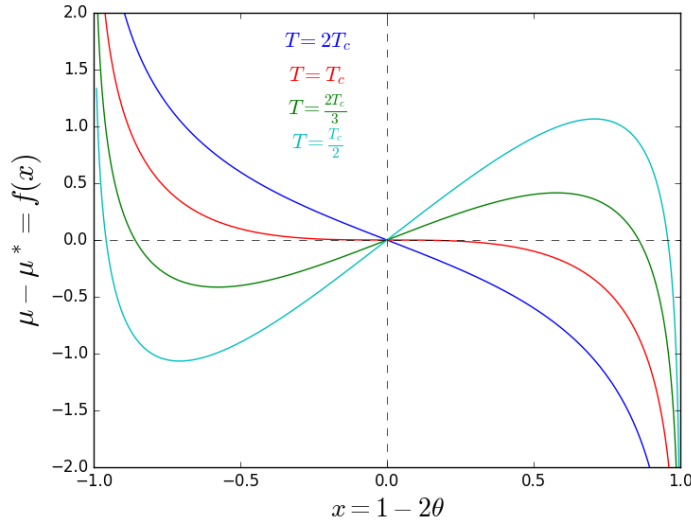


FIGURE 16 – Variations de la fonction $f(x)$ pour différentes valeurs de $\frac{T}{T_c}$.

64. La fonction $f(x) = \frac{2T_c}{T}x + \ln \frac{1-x}{1+x}$ est représentée sur la figure 16 pour plusieurs valeurs de T .
En déduire l'allure des isothermes dans un diagramme (μ, θ) . Montrer en particulier que :
- pour $T > T_c$, quelle que soit la valeur de μ , il n'existe qu'une seule valeur de θ satisfaisant l'équation 4.
 - pour $T < T_c$, pour certaines valeurs de μ , il peut exister 3 valeurs de θ solutions de l'équation 4.

65. Montrer que pour $T < T_c$, il existe des zones où θ est une fonction décroissante de μ (donc de c). Que peut-on en penser ?

Montrer que les observations ci-dessus suggèrent que le système subit une transition de phase du premier ordre pour $T < T_c$. Discuter qualitativement la nature des phases associées à cette transition. Quelle est l'allure d'une isotherme réelle dans le diagramme (μ, θ) pour $T < T_c$?

66. On se place à $T < T_c$. Pour déterminer le potentiel chimique à l'équilibre entre les 2 phases, on utilise sans la démontrer la construction de Maxwell qui stipule que les aires des portions de la courbe $\mu(\theta)$ situées respectivement en-dessus et en-dessous du palier associé à la transition de phase sont égales.

Montrer que le potentiel chimique d'équilibre est égal à μ^* quelle que soit la valeur de T .

On définit la tension de surface par $\gamma = - \left. \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right|_{T, \mu}$, où A est l'aire totale du système.

67. Quelle est la dimension de γ ?
Quel est l'équivalent de γ à 3 dimensions ?
68. On note \mathcal{A} l'aire par site d'absorption, de sorte que l'aire totale est $A = N_s \mathcal{A}$. Calculer la tension de surface γ .
69. Montrer que lorsque le taux de couverture est voisin de 1, l'expression de γ se simplifie en :

$$\gamma = \frac{1}{\mathcal{A}}[\varepsilon + 3\varepsilon_i - \mu]$$

Coexistence des réseaux α et β

On considère maintenant la coexistence des deux réseaux α et β .

70. A l'équilibre, que peut-on dire des tensions de surface des 2 réseaux ? Justifier votre réponse.

71. On suppose le système à l'équilibre et on suppose de plus que les aires par site d'adsorption sont identiques pour les 2 réseaux α et β . Commenter cette dernière hypothèse en utilisant les descriptions des 2 réseaux α et β discutées dans la partie III. Utiliser, en le justifiant à partir des observations expérimentales, l'expression simplifiée de γ obtenue à la question 69 pour établir la condition d'équilibre des 2 réseaux. Cette condition dépend-elle du potentiel chimique μ ? Est-ce compatible avec les observations expérimentales?

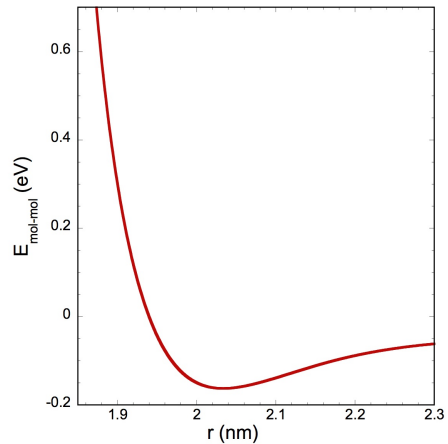


FIGURE 17 – Energie d'interaction entre 2 molécules H5T adsorbées calculée en fonction de la distance r qui les sépare.

72. La figure 17 présente l'énergie d'interaction entre 2 molécules H5T, orientées comme elles le sont dans le réseau moléculaire, en fonction de la distance qui les sépare. En utilisant les valeurs précises des paramètres de maille des 2 réseaux α et β déterminées dans la partie II, montrer que la condition d'équilibre des 2 réseaux s'écrit :

$$\varepsilon_{\alpha} \approx \varepsilon_{\beta}$$

73. En utilisant la question 55, déduire la valeur du paramètre p défini juste avant la question 51. Commenter.

Document réponse

Ce document réponse, fourni en 2 exemplaires, est destiné à permettre une réponse plus aisée à certaines questions de la partie III. Un exemplaire de ce document peut servir de brouillon, l'autre doit être rendu avec la copie.

