



EAD PHP 1

SESSION 2017

## AGREGATION CONCOURS EXTERNE SPECIAL

Section : PHYSIQUE-CHIMIE  
Option : PHYSIQUE

COMPOSITION DE PHYSIQUE-CHIMIE

Durée : 6 heures

*Calculatrice électronique de poche - y compris calculatrice programmable, alphanumérique ou à écran graphique – à fonctionnement autonome, non imprimante, autorisée conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 novembre 1999.*

*L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire et de tout autre matériel électronique est rigoureusement interdit.*

**Cette épreuve comporte deux parties : une partie à dominante physique et une partie à dominante chimie. Les deux parties de l'épreuve devront être rédigées sur deux copies distinctes.**

*Dans le cas où un(e) candidat(e) repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il (elle) le signale très lisiblement sur sa copie, propose la correction et poursuit l'épreuve en conséquence.*

*De même, si cela vous conduit à formuler une ou plusieurs hypothèses, il vous est demandé de la (ou les) mentionner explicitement.*

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

**Tournez la page S.V.P.**

## INFORMATION AUX CANDIDATS

Vous trouverez ci-après les codes nécessaires vous permettant de compléter les rubriques figurant en en-tête de votre copie

Ces codes doivent être reportés sur chacune des copies que vous remettrez.

Concours	Section/option	Epreuve	Matière
EAD	1500A	101	0724

## Partie à dominante physique

### Dualité onde-corpuscule de plasmons de surface

Cette partie de l'épreuve, à dominante physique, est composée de trois sections qui s'articulent autour d'une expérience menée récemment à l'École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) par Fabrizio Carbone et son équipe, et dont les résultats ont été publiés au printemps 2015 (L. Piazza, TTA. Lummen, E. Quiñonez, Y. Murooka, BW. Reed, B. Barwick, F. Carbone. *Simultaneous observation of the quantization and the interference pattern of a plasmonic near-field*. Nature Communications, 2015 ; 6 : 6407). La première section présente cette expérience et en décrit les résultats, sans qu'aucune question ne soit posée aux candidats. La deuxième section permet d'appréhender différents aspects de cette expérience à travers une suite de questions. La troisième section est consacrée à une analyse des résultats de l'expérience.

Pour les applications numériques, on prendra :

- charge élémentaire :  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  ;
- masse d'un électron :  $m_e = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  ;
- vitesse de la lumière :  $c = 3,0 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;
- constante de Boltzmann :  $k_B = 1,3 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \times 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
- constante de Planck :  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ;
- permittivité diélectrique du vide :  $\varepsilon_0 = 8,8 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$  ;
- perméabilité magnétique du vide :  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ .

D'autre part, on donne :

- la valeur de l'intégrale :  $\int_{-\infty}^{+\infty} (1 + u^2)^{-3} du = \frac{3\pi}{8}$
- la relation trigonométrique :  $\sin(p) - \sin(q) = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \sin\left(\frac{p-q}{2}\right)$
- la relation vectorielle :  $\vec{\text{rot}}(\vec{\text{rot}}(\vec{A})) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A}$

## 1 Présentation de l'expérience et description de ses résultats

### 1.1 Présentation générale

La présentation suivante est largement inspirée d'un texte publié sur le site internet de l'EPFL en mars 2015 (<http://actu.epfl.ch/news/la-lumiere-montre-ses-deux-visages-sur-un-meme-c-2/>).

Les auteurs de ce texte indiquent ainsi que «la lumière se comporte à la fois comme une particule et comme une onde, c'est ce que nous enseigne la mécanique quantique. Mais jusqu'ici, jamais une expérience n'avait permis de montrer ces deux comportements en même temps. On pouvait voir l'onde ou la particule, mais toujours à des moments différents. En utilisant une approche expérimentale radicalement nouvelle, les scientifiques de l'EPFL ont pu prendre le premier instantané jamais réalisé d'un plasmon polariton de surface se comportant à la fois comme une onde et comme une particule.»

«L'expérience se déroule de la manière suivante», expliquent-ils, «une impulsion laser est envoyée sur un nanofil métallique et induit une oscillation globale des électrons du fil», appelée plasmon. Cette oscillation se traduit à son tour par l'émission au niveau de la surface du nanofil de plusieurs champs électromagnétiques. Parmi ces champs, certains peuvent être stationnaires et

évanescents et restent confinés au voisinage de la surface du nanofil ; on les appelle *champs plasmoniques de surface* (notés dans la suite SPP, acronyme anglais de polariton de plasmon de surface). C'est un tel champ que l'expérience de Fabrizio Carbone et son équipe parvient à caractériser.

«L'astuce de l'expérience est d'envoyer un flux d'électrons à proximité du nanofil», indiquent les auteurs du texte, «en les utilisant pour photographier le champ plasmonique stationnaire.» Cette méthode porte le nom de PINEM (acronyme de *Photon-induced near-field electron microscopy*, ou microscopie électronique de champ proche photoinduit). «Le principe est le suivant», expliquent les auteurs, «lorsque les électrons interagissent avec le champ plasmonique de surface, certains gagnent de l'énergie, d'autres en perdent. En utilisant un microscope ultrarapide pour identifier l'endroit où cet échange d'énergie a lieu, on peut visualiser l'onde stationnaire, qui signe la nature ondulatoire de la lumière. Mais ce phénomène montre aussi, en même temps, sa nature corpusculaire. En effet, lorsque les électrons passent à proximité de l'onde stationnaire, ils interagissent avec les photons et ces échanges d'énergie entre les photons et les électrons ne se font que par «paquets» d'énergie (quanta). L'existence même de ces paquets d'énergie montre que la lumière se comporte aussi comme un ensemble de particules.»

## 1.2 Précisions sur la méthode PINEM

**Généralités.** La Figure 1 ci-dessous présente les différentes étapes d'une expérience PINEM de visualisation d'un champ plasmonique sur un nanofil cylindrique plein (vu par sa base circulaire sur le schéma) :

- une impulsion infrarouge (IR) femtoseconde arrive sur le nanofil ;
- elle induit des mouvements de charges (signes + et – qui représentent la perte de neutralité locale due à ces mouvements) ;
- ces mouvements créent un champ plasmonique (SPP) confiné à la surface du nanofil ;
- un électron passe à proximité et interagit avec le champ SPP.

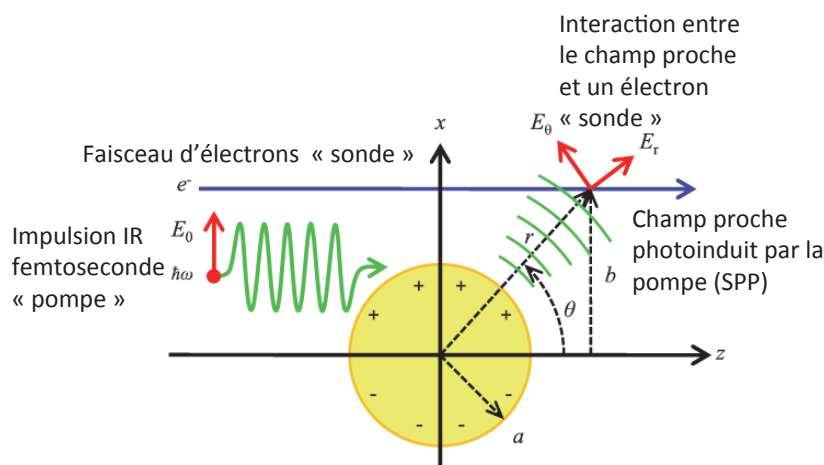


Figure 1 - **Principe général de la méthode PINEM.** D'après «*Photon-induced near-field electron microscopy (PINEM) : theoretical and experimental*», Sang Tae Park, Milo Lin and Ahmed H Zewail, *New Journal of Physics* 12 (2010).

**Dépendance de l'intensité du champ plasmonique avec la polarisation du faisceau «pompe».** Les deux images suivantes (Figure 2) sont obtenues avec la méthode PINEM pour  $\Delta t = 0$  (l'interaction entre le champ plasmonique et l'électron sonde est alors la plus importante), pour deux polarisations différentes du faisceau «pompe» ( $\vec{E}$  parallèle à la génératrice du nanofil

dans l'image de gauche et  $\vec{E}$  perpendiculaire à la génératrice du nanofil dans l'image de droite). On voit notamment que l'intensité du champ plasmonique dépend fortement de la polarisation du faisceau «pompe». La génératrice désigne la direction du nanofil.

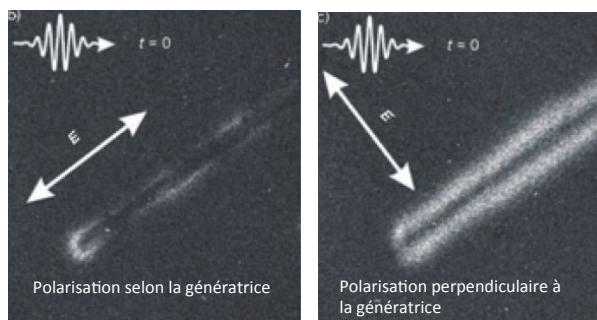


Figure 2 - *Dépendance de l'intensité du champ plasmonique avec la polarisation de la «pompe».* D'après «4D Electron Microscopy : Imaging in Space and Time», par Ahmed H. Zewail, John Meurig Thomas, World Scientific, 2010.

### 1.3 Schéma du montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la Figure 3.a. Des nanofils d'argent (de rayon quelques dizaines de nm et de longueur quelques  $\mu\text{m}$ ) sont photoexcités à l'aide d'un faisceau laser pulsé de longueur d'onde 800 nm, de fluence (énergie surfacique moyenne d'une impulsion) égale à  $5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  correspondant à une puissance surfacique d'excitation crête de  $10 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Un second faisceau laser pulsé de longueur d'onde 266,7 nm et dont les impulsions sont séparées d'une durée  $\Delta t$  de celles du faisceau laser pulsé de 800 nm, est envoyé sur une pointe métallique afin de générer un flux d'électrons orienté vers l'échantillon, pour servir de sonde du champ plasmonique. Ces électrons, après avoir interagi avec le champ plasmonique, sont ensuite filtrés en énergie et utilisés pour former une image de ce champ plasmonique au voisinage du nanofil. Cette image est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD.

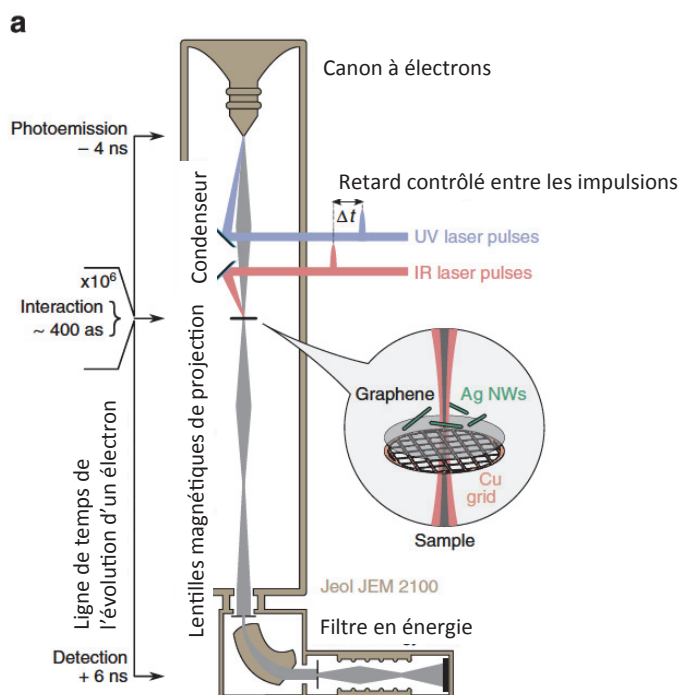


Figure 3.a - *Montage expérimental.* D'après L. Piazza *et al*, Nature Communications (2015).



## 1.4 Résultats de l'expérience

### 1.4.1 Première représentation des résultats

Une représentation des résultats de l'équipe de Fabrizio Carbone est donnée dans les figures suivantes (Figures 3.b et 3.c-g) inspirées de l'article de L. Piazza *et al.*

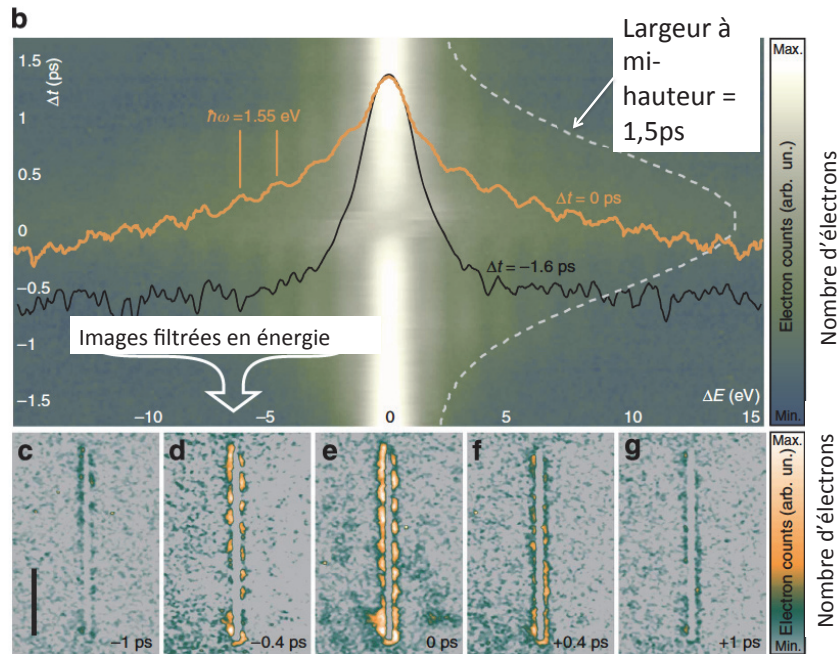


Figure 3.b - *Perte d'énergie par les électrons pour différents retards temporels  $\Delta t$  entre la pompe et la sonde électronique.* L'image du fond est une cartographie construite à partir du nombre d'électrons détectés pour une perte d'énergie donnée (en abscisse) à un retard temporel donné (en ordonnée). À cette image sont superposés les spectres d'énergie pour  $\Delta t = -1,6$  ps (en noir) et pour  $\Delta t = 0$  ps (en orange), tracés en échelle logarithmique. La courbe en pointillés blancs est à la fonction de corrélation entre l'impulsion pompe et l'impulsion sonde pour  $\Delta t = 0$  ps. Les mesures sont prises sur un seul nanofil photoexcité, de longueur  $5,7 \mu\text{m}$  et de rayon  $67 \text{ nm}$ , pour un angle de polarisation de  $\varphi = 45^\circ$  par rapport à la génératrice du nanofil.

Figures 3.c-g - *Images instantanées d'un nanofil isolé pour différents retards de temps  $\Delta t$ .* Ces images sont obtenues en isolant les électrons qui ont acquis de l'énergie, c'est-à-dire ceux dans la région indiquée par la flèche blanche sur la Figure 3.b. L'échelle du décompte d'électrons est linéaire. La barre d'échelle verticale dans l'image c correspond à  $2 \mu\text{m}$ , elle est valable pour toutes les images.

### 1.4.2 Représentation globale des résultats

Les figures suivantes (Figures 4.a. à 5.b.), sont elles aussi inspirées de l'article de L. Piazza *et al.* Elle combinent de nombreux aspects de l'expérience en question sur un même graphe.

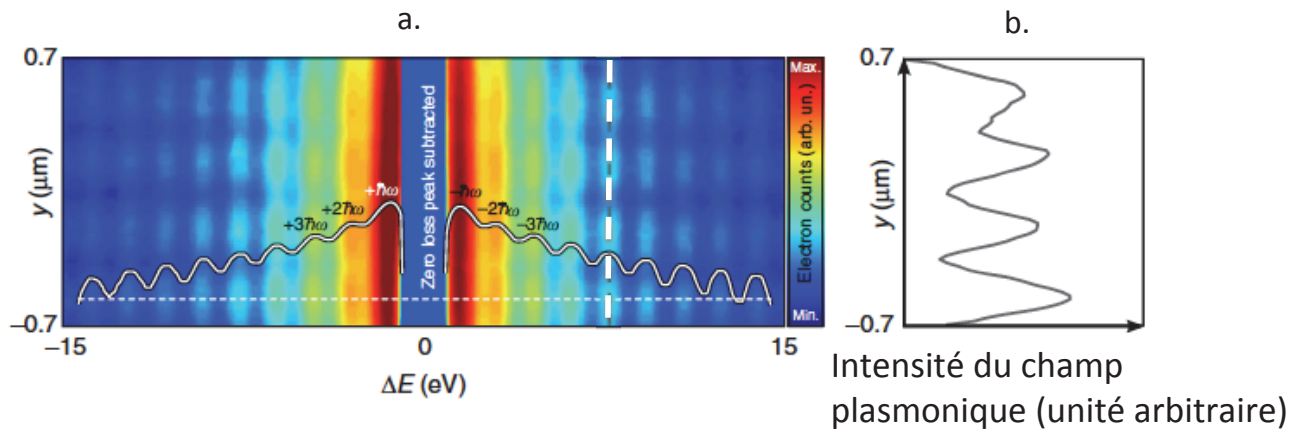


Figure 4 - Cartographie spatiale et énergétique du champ SPP.

Figure 4.a. - Cette image représente, en niveaux de couleurs, l'intensité du champ SPP photoinduit en fonction de la perte d'énergie  $\Delta E$  des électrons et de la position  $y$  le long de l'axe du nanofil, lorsque  $\Delta t = 0$  ps. La courbe blanche est une coupe de l'image suivant une direction perpendiculaire au nanofil (pointillé fin horizontal).

Figure 4.b. - Coupe le long de la ligne blanche verticale en pointillés blancs de l'image de la Figure 4.a, dans une zone correspondant à un échange de cinq photons entre le champ SPP et la sonde électronique. La distribution spatiale du champ plasmonique présente des franges d'interférence caractéristiques d'un phénomène ondulatoire.

### 1.4.3 Influence de la longueur d'onde de la photoexcitation sur la distribution du champ plasmonique et sur le spectre des échanges d'énergie

Les auteurs de l'article ont envisagé de répéter l'expérience en faisant varier la longueur d'onde du laser qui excite les plasmons de surface. Sur les simulations numériques suivantes, on constate que l'intensité du champ SPP présente alors des pics de résonance en fonction de l'énergie des photons du laser d'excitation (Figure 5.a). D'une manière générale, la condition de résonance d'un mode  $m$  du champ SPP dans un résonateur unidimensionnel de longueur  $L$  peut s'écrire :  $\frac{2L}{\lambda_{SPP}} + 2\delta\theta = m$  où  $\lambda_{SPP}$  est la longueur d'onde du champ plasmonique et  $\pi\delta\theta$  le déphasage du champ lors la réflexion aux extrémités du résonateur - qui est souvent négligeable pour les modes d'ordre supérieur. Par exemple, le calcul de la longueur d'onde SPP attendue pour une résonance du mode d'ordre  $m = 11$  dans un résonateur de longueur  $L = 3,4 \mu\text{m}$  donne une valeur de  $\lambda_{SPP} = 618,2 \text{ nm}$ , qui est en bon accord avec la longueur d'onde estimée. Cette même simulation permet, pour une longueur d'onde d'excitation donnée (Figure 5.b), de retrouver tous les résultats détaillés précédemment.

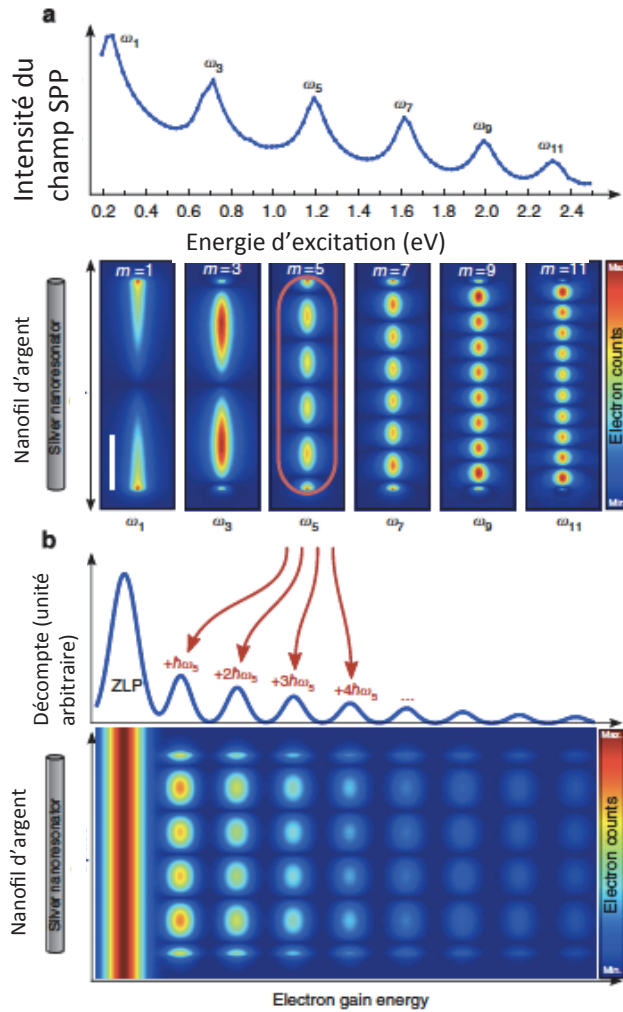


Figure 5 - Résultats de simulations pour des longueurs d'onde d'excitation variables.

Figure 5.a - Courbe du haut : simulation par la méthode des éléments finis de la dépendance de l'intensité du champ SPP photoinduit en fonction de l'énergie des photons d'excitation. La longueur du nanofil et son rayon sont respectivement de  $2\ \mu\text{m}$  et  $40\ \text{nm}$ . Image du bas : distribution spatiale du champ pour différents ordres  $m$  de résonance du champ SPP. La barre verticale du premier mode SPP correspond à  $500\ \text{nm}$  et est identique pour toutes les images.

Figure 5.b - Spectre d'échange d'énergie du mode  $m = 5$  du champ SPP. L'analyse de la distribution de l'énergie des électrons de la sonde après leur interaction avec le champ SPP permet de mettre en évidence la quantification d'échange d'énergie. Courbe du haut : spectre d'échange d'énergie des électrons. Image du bas : cartographie spatiale et énergétique du champ SPP pour  $m = 5$ .

## 2 Étude de quelques aspects expérimentaux

### 2.1 Principes généraux de l'expérience

1. Expliquer succinctement le concept de dualité onde-corpuscule.
2. Décrire deux expériences qui permettent de mettre en évidence le comportement respectivement corpusculaire ou ondulatoire de la lumière. Donner un exemple d'expérience, différente de celle exposée dans l'article de L.Piazza *et al.*, qui permet de faire le lien entre les deux comportements de la lumière.



3. Résumer, en une dizaine de lignes, le principe de la méthode PINEM. Expliquer les résultats de l'expérience non-résolue spatialement présentée Figure 3.b. Expliquer notamment la différence entre les courbes  $\Delta t = 0$  ps et  $\Delta t = -1,6$  ps. Pourquoi les mesures à  $\Delta t = -1,6$  ps sont-elles nécessaires? Pourquoi cette valeur de  $\Delta t = -1,6$  ps a-t-elle été choisie?

4. Expliquer en quoi l'allure du spectre d'énergie pour  $\Delta t = 0$  ps représenté Figure 3.b. (courbe orange) permet de mettre en évidence le caractère corpusculaire du champ plasmonique (on expliquera notamment l'écart entre pics de 1,55 eV). Expliquer en quoi les Figures 3.c. à 3.g. permettent de mettre en évidence le comportement ondulatoire de ce champ.

5. Dans la version résolue spatialement de l'expérience (par exemple sur les Figures 3.b et 3.c-g), la résolution spatiale est de l'ordre du nanomètre. Peut-on utiliser un microscope optique usuel pour atteindre une telle résolution? Justifier votre réponse à l'aide d'un ordre de grandeur.

## 2.2 Étude simplifiée de quelques aspects techniques

### 2.2.1 Impulsion excitatrice

6. **Création du rayonnement UV et contrôle du retard entre impulsions.** Décrire un dispositif qui permet de créer un rayonnement ultraviolet à partir d'un laser infrarouge, en précisant l'effet utilisé. Proposer un montage expérimental simple, dont on fera un schéma, qui permette de contrôler et de faire varier le retard entre les deux impulsions des lasers.

7. **Largeur spectrale d'une impulsion.** La fluence est l'énergie surfacique moyenne d'une impulsion. Estimer à l'aide des données du texte la durée  $\tau_I$  d'une impulsion du laser d'excitation. Estimer la largeur spectrale  $\Delta\nu$  de l'impulsion, puis sa largeur relative. Peut-on considérer l'excitation comme monochromatique?

**Choix de la fluence.** On cherche à savoir si le choix de la fluence du laser est lié à des considérations thermodynamiques. Une partie de l'énergie d'une impulsion peut en effet être absorbée par le substrat, le support ou même les nanofils et provoquer un échauffement qui viendrait perturber l'expérience.

8. Rappeler le théorème d'équipartition de l'énergie. Montrer, en utilisant ce théorème, que la capacité thermique molaire d'un solide est de l'ordre de  $3R$  où  $R$  est la constante des gaz parfaits, que l'on exprimera en fonction de la constante de Boltzmann  $k_B$  et du nombre d'Avogadro  $N_A$ .

Soit un solide typique (nanofil, substrat ou support) dont la masse molaire est de l'ordre de  $10^2$  g.mol<sup>-1</sup> et la masse volumique de l'ordre de  $10^4$  kg.m<sup>-3</sup>.

9. Au vu des caractéristiques géométriques d'un échantillon tel que décrit dans l'article de L. Piazza *et al.*, proposer une estimation de la capacité thermique d'un nanofil.

10. Proposer une estimation de l'énergie lumineuse reçue par la surface supérieure d'un nanofil pour une impulsion pompe. Si l'on estime que seule une proportion de l'ordre d'un pourcent de cette énergie est absorbée par le nanofil, donner une estimation littérale puis numérique de l'élévation  $\Delta T$  de la température du nanofil. Commenter.

### 2.2.2 Modèle simple de plasmons

On considère le métal comme un milieu de longueur  $l$  selon la direction  $\vec{u}_x$  et infini dans les deux autres directions. On l'assimile à un gaz d'électrons libres de densité volumique  $n$  en présence d'un support de charges positives de même densité volumique.

**11. Hypothèses.** Justifier à l'aide d'ordres de grandeur que l'on peut considérer les ions du métal comme fixes par rapport aux électrons. Discuter succinctement la pertinence de la géométrie du modèle connaissant la géométrie des nanofils.

**Modèle du déplacement des électrons.** À partir de la situation où le gaz d'électrons et les ions du métal sont confondus, on envisage un déplacement global en bloc rigide du gaz d'électrons de  $\delta x$  dans la direction  $\vec{u}_x$ . On note  $x = 0$  le bord du métal (Cf Figure 6 ci-dessous).

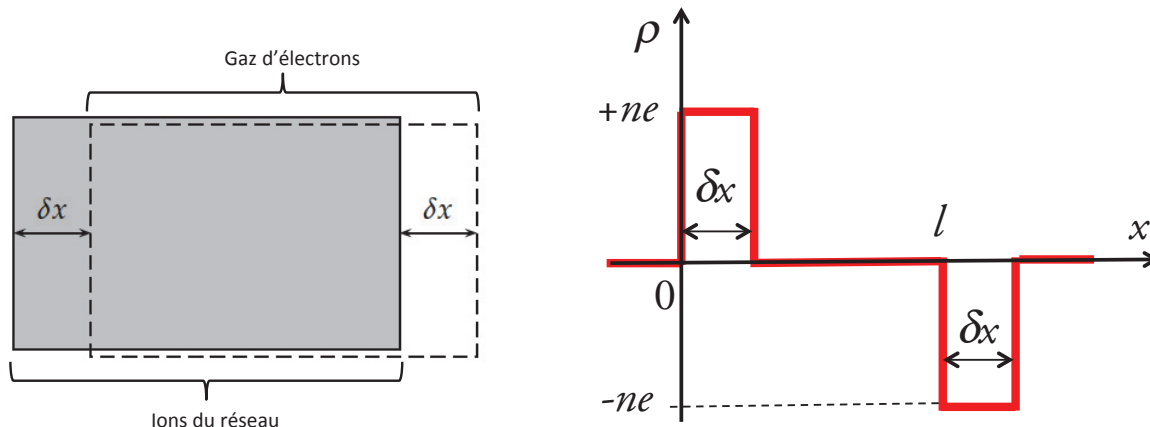


Figure 6 - Schéma de la situation, charge volumique correspondante, notée  $\rho$ .

**12.** Justifier que le champ électrique est nul pour  $x < 0$  et  $x > l + \delta x$ . Exprimer le champ électrique pour  $x \in [\delta x; l]$  en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $\delta x$  et  $\epsilon_0$  uniquement.

**13.** On considère un électron de masse  $m_e$ , localisé dans la zone  $[\delta x; l]$  et participant au déplacement en bloc du gaz d'électrons. Écrire l'équation du mouvement de cet électron si l'on suppose qu'il n'est soumis qu'au champ électrique déterminé dans la question précédente. À quel type de mouvement la résolution de cette équation conduit-elle? Exprimer en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $m_e$  et  $\epsilon_0$  la pulsation caractéristique  $\omega_P$  associée à ce mouvement. Donner l'ordre de grandeur de la densité volumique  $n$  d'électrons libres dans un métal classique et en déduire un ordre de grandeur pour  $\omega_P$ .

### 2.2.3 Modélisation de la manipulation du faisceau sonde

On s'intéresse maintenant à la dynamique des électrons qui servent de sonde dans l'expérience de L. Piazza *et al.* Le principe retenu par les expérimentateurs est très proche de celui d'un microscope électronique à balayage, dont le fonctionnement implique les étapes suivantes :

- des électrons sont émis par effet photoélectrique grâce à l'impulsion du laser UV ;
- ils sont ensuite accélérés afin de créer un faisceau homocinétique rapide ;
- ce faisceau est ensuite focalisé à l'aide de lentilles magnétiques jusqu'à l'échantillon étudié.

La Figure 7 ci-après donne le schéma de principe du dispositif.

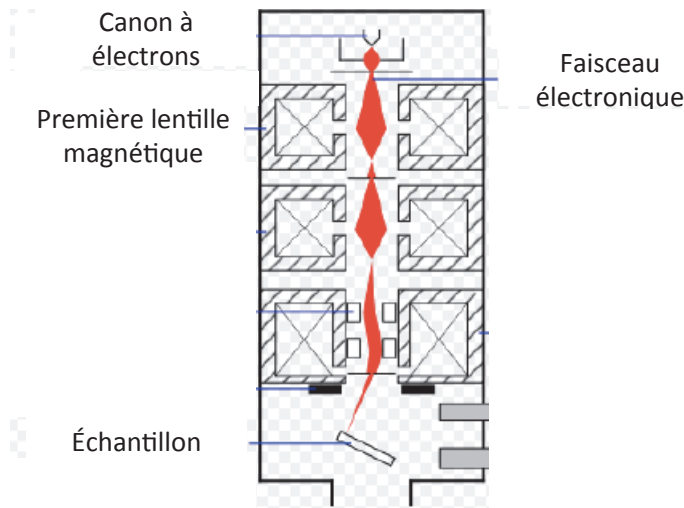


Figure 7 - Dispositif de manipulation des électrons

**Modèle d'un canon à électrons.** Tous les raisonnements seront menés dans le cadre de la mécanique classique non-relativiste, en considérant le référentiel  $R$  du laboratoire comme galiléen. Dans ce dispositif, les électrons sont émis avec une vitesse négligeable au niveau d'un fil porté à un potentiel négatif  $V_C$  et sont accélérés jusqu'à une grille maintenue au potentiel nul. Cette grille permet le passage des électrons.

14. Rappeler la définition d'un référentiel. Rappeler la définition d'un référentiel galiléen. Expliquer succinctement pourquoi il est pertinent de considérer le référentiel du laboratoire comme galiléen dans l'expérience considérée.

15. Exprimer la vitesse  $v_0$  des électrons au niveau de la grille. On veut construire un faisceau d'électrons-sonde ayant une longueur d'onde de De Broglie associée de l'ordre de  $10^{-10}$  m. Exprimer et calculer le potentiel  $V_C$  à appliquer pour atteindre cet objectif. Discuter les deux hypothèses principales : calculs dans le cadre de la mécanique classique et vitesse initiale négligeable devant la vitesse acquise.

**Modèle du champ d'une lentille magnétique.** On s'intéresse maintenant à l'une des lentilles magnétiques qui sert à focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. On modélise cette lentille par une bobine plate de  $N$  tours, circulaire de rayon  $a$ , de centre  $O$ , d'axe  $O_z$  et parcourue par une intensité  $I$ . Un point  $M$  de l'espace est repéré par ses coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$  d'axe  $O_z$  et d'origine  $O$ .

16. En vous appuyant sur un schéma qui précise les notations retenues, rappeler la formule de Biot et Savart. Exprimer le champ sur l'axe de la bobine,  $B_z(z)$ , en fonction du champ au centre de la bobine,  $B_0$ , de  $a$  et de  $z$  uniquement.

17. En pratique, le faisceau électronique reste en permanence au voisinage immédiat de l'axe de la bobine, c'est-à-dire dans le domaine où  $r \ll a$ . Montrer que le champ magnétique au voisinage de l'axe est donné par l'expression approchée :

$$\vec{B} \simeq B_z(z)\vec{u}_z - \frac{r}{2} \frac{dB_z}{dz} \vec{u}_r,$$

où  $B_z(z)$  est le champ sur l'axe de la bobine.

**Mouvement d'un électron dans le champ magnétique créé par la bobine.** On cherche maintenant à décrire le mouvement d'un électron-sonde dans le champ magnétique précédent.

**18.** Rappeler les expressions de la vitesse et de l'accélération d'un point matériel en coordonnées cylindriques. Établir en coordonnées cylindriques les trois équations différentielles du mouvement de l'électron. À partir de l'une des équations montrer qu'une intégrale première du mouvement est

$$r^2\dot{\theta} - \frac{e}{2m_e}r^2B_z(z) = \text{constante}.$$

On considère un électron partant d'un point noté  $A$  de l'axe  $O_z$ , en amont de la lentille, avec une vitesse  $\vec{v}_0$  de norme  $v_0$  dans le plan méridien  $\theta = 0$  et formant un angle  $\alpha$  avec l'axe  $O_z$ . Cet angle est faible et la trajectoire de l'électron reste au voisinage immédiat de l'axe.

**19.** Avec ces conditions initiales, exprimer  $\dot{\theta}$  en fonction de  $e$ ,  $m_e$  et  $B_z(z)$  pour cette particule. Montrer que, pour l'électron considéré, la fonction  $r(z)$  définissant la trajectoire dans le champ magnétique vérifie l'équation différentielle

$$\ddot{r} + \beta B_z^2(z)r = 0,$$

où  $\beta$  est une constante qui ne dépend que de  $e$  et  $m_e$ .

**20.** En négligeant les termes du second ordre en  $r$  dans l'une des équations différentielles du mouvement, montrer que la vitesse longitudinale  $\dot{z}$  peut être considérée comme constante. En déduire  $\ddot{r}$  en fonction de  $v_0$ ,  $\alpha$  et de  $\frac{d^2r}{dz^2}$ . Simplifier cette expression pour des hypothèses de faibles inclinaisons.

**21.** En déduire que  $r(z)$  vérifie l'équation différentielle

$$\frac{d^2r}{dz^2} + r \frac{e^2}{4m_e^2v_0^2} B_z^2(z) = 0.$$

**Relation de conjugaison d'une lentille magnétique.** On cherche, par analogie avec l'optique géométrique, à établir une relation de conjugaison, c'est-à-dire une relation qui permet de déterminer l'image  $A'$  d'un point  $A$  par la lentille magnétique - l'analogue du rayon lumineux de l'optique géométrique étant ici la trajectoire d'un électron. On considère que le point  $A$  est sur l'axe  $O_z$  de la lentille et qu'un électron qui part de  $A$  a une vitesse  $\vec{v}_0$ , de norme  $v_0$ , faiblement inclinée par rapport à l'axe  $O_z$ . On cherche à déterminer le point  $A'$  pour lequel l'électron recoupe l'axe  $O_z$ . On adopte pour cela l'approximation de la lentille mince, c'est-à-dire que l'on suppose que l'épaisseur  $L$  de la région où règne le champ magnétique est faible devant la distance entre la bobine d'une part et les points  $A$  ou  $A'$  d'autre part. On considère enfin que, dans la zone d'épaisseur  $L$ , la bobine a comme seul effet de dévier les trajectoires électroniques. La distance à l'axe reste pratiquement constante dans la région d'épaisseur très faible où règne le champ magnétique et sera notée  $r_0$ . On oriente les valeurs algébriques dans le sens de l'axe  $O_z$ .

**22.** On s'intéresse d'abord à la dynamique de l'électron entre  $-L/2$  et  $L/2$ . À l'aide de l'équation différentielle obtenue à la question précédente, exprimer  $\left(\frac{dr}{dz}\right)_{L/2} - \left(\frac{dr}{dz}\right)_{-L/2}$  en fonction d'une intégrale de  $rB_z^2$ . Réécrire l'intégrale précédente en supposant que  $r(z) \sim r_0$  dans cette zone.

**23.** On suppose qu'en dehors de la zone située entre  $-L/2$  et  $L/2$ , la trajectoire de l'électron est rectiligne et son mouvement uniforme. Faire un schéma plan sur lequel figurent  $A$ ,  $A'$ , la lentille et  $r_0$  - on ne tiendra pas compte de la variation de  $\theta(t)$  entre  $-L/2$  et  $L/2$ . Exprimer  $\left(\frac{dr}{dz}\right)_{L/2}$  et  $\left(\frac{dr}{dz}\right)_{-L/2}$  en fonction de  $\overline{OA'}$ ,  $\overline{OA}$  et  $r_0$ . En déduire, en utilisant ce qui précède et en supposant que  $L \gg a$ , la relation suivante, analogue à celle d'une lentille mince optique

$$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{f'}$$

où la distance focale  $f'$  est à exprimer en fonction de  $e$ ,  $m_e$ ,  $v_0$  et d'une constante numérique calculée à l'aide de la valeur de l'intégrale donnée en début d'énoncé. Proposer une estimation de la distance focale d'une telle lentille magnétique, lorsque  $B_0 \sim 0,01 \text{ T}$  et  $a \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . Commenter la valeur numérique obtenue en la comparant aux distances focales utilisées lors de séances de classe et à la valeur de la distance focale d'un objectif de microscope.

### 3 Propriétés du champ plasmonique, contraintes expérimentales et analyse des résultats ; méthode PINEM

#### 3.1 Temps typique de relaxation

On cherche à estimer le temps typique de relaxation des plasmons afin d'évaluer d'éventuelles contraintes sur les paramètres expérimentaux, en particulier sur le temps  $\Delta t$  séparant le champ pompe de la sonde électronique ou sur le temps séparant deux impulsions successives du champ pompe.

**24.** Rappeler le principe général du modèle de Drude de conductivité d'un métal. On introduira les grandeurs pertinentes de ce modèle, dont un temps  $\tau$  caractéristique dont on précisera la signification physique. Montrer qu'en présence d'un champ électrique dont la notation complexe est  $\vec{E}(M, t) = \vec{E}_0(M)e^{i\omega t}$  et en régime sinusoïdal forcé à la pulsation  $\omega$ , ce modèle permet de définir une conductivité complexe de la forme  $\underline{\gamma}(\omega) = \gamma_0 / (1 + i\omega\tau)$  où l'on donnera l'expression de  $\gamma_0$  en fonction de  $m_e$ ,  $e$ ,  $\tau$  et de la densité volumique de porteurs de charge à l'équilibre.

**25.** En notant  $\rho$  la densité volumique de charge, écrire l'équation locale de conservation de la charge. Exprimer le terme en  $\text{div } \vec{j}$  dans cette équation en fonction de  $\rho$ ,  $\varepsilon_0$  et de la conductivité électrique  $\gamma$ . Transcrire alors cette équation de conservation locale de la charge en régime sinusoïdal forcé à la pulsation  $\omega$ , puis obtenir une équation algébrique vérifiée par la densité volumique de charge complexe  $\underline{\rho}$  faisant intervenir les paramètres  $\omega$ ,  $\tau$ ,  $\varepsilon_0$  et  $\gamma_0$ .

**26.** En déduire, à l'aide d'une transformation de Fourier inverse, que la densité volumique de charge vérifie une équation du type  $\ddot{\rho} + \dot{\rho}/\tau + \omega_P^2 \rho = 0$ , où  $\omega_P$  est la pulsation déterminée à la question **13**. Justifier l'utilisation de la transformation de Fourier inverse alors que l'évolution temporelle n'est pas forcément sinusoïdale. Donner l'ordre de grandeur de  $\tau$  dans un métal classique. En déduire que le régime transitoire correspondant est pseudo-périodique et exprimer le temps typique de décroissance associé en fonction de  $\tau$ . Quelle contrainte cette décroissance fait-elle peser sur l'expérience ?

#### 3.2 Plasmons de surface, condition d'excitation du champ plasmonique

**27.** Exposer succinctement le concept de polarisation de la lumière. On attend une explication d'environ une demi-page.

**28.** Expliquer qualitativement le rôle de la polarisation du champ électrique associé à l'impulsion sur le plasmon excité. On pourra par exemple s'appuyer sur le théorème de Coulomb.

**29.** On suppose que l'on peut considérer le milieu comme localement neutre en volume. Écrire les équations de Maxwell dans un milieu neutre de conductivité électrique  $\gamma$ .

**30.** Soit un métal occupant le demi-espace  $z < 0$ . On envisage des variations du champ plasmonique à la pulsation  $\omega$  et on note  $\gamma(\omega)$  la conductivité du métal à cette pulsation. On cherche des solutions des équations de Maxwell de la forme



$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0(z)e^{i(\omega t - k_x x)} \quad \text{et} \quad \vec{B}(x, z, t) = \vec{B}_0(z)e^{i(\omega t - k_x x)}$$

avec  $\vec{E}_0(z)$  dans le plan  $(x, z)$ . Montrer que

$$\frac{d^2 E_{0,x}(z)}{dz^2} - (k_x^2 - \omega^2 \mu_0 \underline{\varepsilon}_m) E_{0,x}(z) = 0,$$

où  $\underline{\varepsilon}_m = \varepsilon_0 - i\gamma(\omega)/\omega$ . Dans toute la suite, on considère que  $\omega \gg 1/\tau$ . Montrer que, dans ce cas,  $\underline{\varepsilon}_m$  est réel; il sera dorénavant noté  $\varepsilon_m$ . En déduire une condition sur  $\omega$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $k_x$  et  $\mu_0$  pour que les plasmons soient confinés au voisinage de la surface  $z = 0$ .

**31.** Montrer que  $\varepsilon_m = \varepsilon_0 (1 - \omega_P^2/\omega^2)$ . Calculer la valeur numérique de  $\varepsilon_m$  et déterminer son signe pour une excitation correspondant à la longueur d'onde 800 nm. En déduire que la condition précédente est forcément vérifiée dans le cas étudié. En analysant l'expression de  $\varepsilon_m$  et celle de  $\omega_P$ , avancer un argument qui explique qualitativement que seuls quelques métaux nobles - dont l'argent - présentent des plasmons de surface.

### 3.3 Propagation du champ plasmonique, ondes stationnaires et analyse des résultats de l'expérience

On s'intéresse maintenant aux propriétés ondulatoires du champ plasmonique et on assimile celui-ci à une onde électromagnétique monochromatique. Soit une telle onde se propageant le long du nanofil, orienté selon un axe noté  $\vec{u}_x$ . On note  $\omega$  la pulsation de l'onde,  $k'_x$  la valeur de son vecteur d'onde et  $\vec{E}_0$  son amplitude.

**32.** Donner l'expression réelle de  $\vec{E}_i(x, t)$  si l'on veut que l'onde soit nulle en  $x = 0$  pour  $t = 0$ . Cette onde arrive sur l'extrémité du nanofil, en  $x = L$ . Elle y est réfléchie avec un coefficient de réflexion  $r$  supposé réel. Déterminer le champ  $\vec{E}_r(x, t)$  associé à l'onde réfléchie puis le champ résultant dans le nanofil,  $\vec{E}_{\text{tot}}(x, t)$ .

**33.** On suppose que le champ plasmonique s'annule exactement aux extrémités du nanofil. En déduire la valeur de  $r$  dans cette hypothèse, puis montrer que l'onde résultante est une onde stationnaire de la forme  $\vec{E}_{\text{tot}}(x, t) = 2\vec{E}_0 \cos(\omega t') \sin(k'_x(L - x))$ , où l'on exprimera  $t'$  en fonction de  $t$  et des autres paramètres du problème.

**34.** Montrer que, pour une telle onde stationnaire, seules certaines longueurs d'onde sont possibles. Donner la forme générique  $\lambda_m$  de ces longueurs d'onde, en notant  $m$  le numéro du mode étudié.

**35.** Dans ce modèle, calculer numériquement la longueur d'onde attendue pour une résonance du mode  $m = 5$  dans un résonateur de longueur  $L = 3,4 \mu\text{m}$ .

**36.** À l'aide de la Figure 5.a. évaluer la pulsation du mode correspondant, notée  $\omega_5$ . Exprimer et calculer numériquement la vitesse de phase des ondes dans ce cas. Commenter le résultat.

**37.** Expliquer en quoi les modes décrits dans les questions précédentes diffèrent légèrement du mode présenté en Figure 5.b. Quelle hypothèse doit être remise en cause? À partir de la Figure 5.b, évaluer  $\delta\theta$  pour le mode  $m = 5$ .

### 3.4 Quelques aspects de la méthode PINEM

Le formalisme nécessaire pour décrire les échanges d'énergie qui interviennent dans la méthode PINEM est complexe. On cherche ici à en saisir la signification physique, en s'appuyant sur les relations données dans la publication «*Photon-induced near-field electron microscopy (PINEM) : theoretical and experimental*», Sang Tae Park, Milo Lin et Ahmed H Zewail, parue dans *New Journal of Physics* (2010).

Le premier phénomène à décrire est la création d'une distribution de charges électriques due au champ électrique de l'impulsion laser «pompe». Pour décrire le champ incident exciteur, on utilise une expression complexe de la forme

$$\underline{\vec{E}} = \underline{\vec{E}}_0 \exp \left[ -(z - c(t - \tau))^2 / (2c^2\sigma_p^2) \right] \exp [i(\omega t - k_p z)].$$

**38.** Commenter cette expression. Donner notamment la signification physique de chacun des deux termes exponentiels ainsi que de  $\sigma_p$ ,  $\tau$  et de  $\omega$ .

On admet que la distribution de charges induite par cette impulsion peut être décrite comme un ensemble de dipôles oscillants dont le moment dipolaire électrique est, moyennant un choix adapté de l'origine des temps, de la forme  $\vec{p} = \vec{p}_0 \cos(\omega t)$ , où  $\vec{p}_0$  est une fonction de plusieurs paramètres connus (polarisabilité du milieu, pulsation incidente, amplitude incidente...). On associe à  $\vec{p}$  la grandeur complexe  $\underline{\vec{p}} = \vec{p}_0 e^{i\omega t}$ .

**39.** On rappelle que le potentiel vecteur créé par un moment dipolaire électrique  $\vec{p}(t)$  est de la forme  $\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi r} \vec{p}(t - \frac{r}{c})$ . Commenter cette expression. Rappeler la relation liant le champ électrique  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  au potentiel électrique  $V(\vec{r}, t)$  et au potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ . À toutes ces grandeurs, on associe des grandeurs complexes, avec la notation classique. Par exemple, au potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ , on associe  $\underline{\vec{A}}(\vec{r}, t)$ . En jauge de Lorenz, en déduire que

$$\underline{\vec{E}}(\vec{r}, t) = \frac{c^2}{i\omega} \underline{\text{grad}}(\text{div} \underline{\vec{A}}) - i\omega \underline{\vec{A}}.$$

**40.** On peut ensuite démontrer que le champ électrique complexe créé par le dipôle est de la forme (on ne demande pas d'établir cette expression)

$$\underline{\vec{E}}(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \left[ k^2 r^2 (\underline{\vec{p}}_0 \cdot \vec{r}) \vec{r} + (1 + ikr) (3\vec{r}(\vec{r} \cdot \underline{\vec{p}}_0) - \underline{\vec{p}}_0 r^2) \right].$$

Identifier dans ce champ :

- le champ dipolaire retardé «quasi-statique» ;
- le champ dipolaire retardé rayonné à grande distance ;
- un terme qui n'intervient qu'à moyenne distance, dans la zone dite de Fresnel.

En justifiant votre réponse, expliquer pourquoi seul le champ rayonné à grande distance est dit «rayonné». Préciser lequel de ces champs intervient majoritairement dans la méthode PINEM. Exprimer le champ correspondant et simplifier son expression en négligeant le terme de propagation.

On considère à nouveau la géométrie cylindrique représentée en début de sujet (Figure 1). Le champ électrique incident et, par conséquent, le moment dipolaire induit sont selon  $\vec{u}_x$  :  $\vec{p}_0 = p_0 \vec{u}_x$ .

**41.** On se place toujours dans l'approximation vue à la question précédente. Montrer qu'en coordonnées cartésiennes les expressions approchées des composantes du champ électrique complexe sont alors

$$\underline{E}_x(\vec{r}, t) \simeq \frac{p_0}{4\pi\epsilon_0 r^5} (2x^2 - y^2 - z^2) e^{i\omega t},$$

$$\underline{E}_y(\vec{r}, t) \simeq \frac{p_0}{4\pi\epsilon_0 r^5} (3xy) e^{i\omega t},$$

$$\underline{E}_z(\vec{r}, t) \simeq \frac{p_0}{4\pi\epsilon_0 r^5} (3xz) e^{i\omega t}.$$

Il suffit ensuite - il n'est pas demandé de le faire - de sommer les champs des différents dipôles induits dans tout le nanofil pour obtenir le champ appelé champ PINEM,  $\vec{E}_P(\vec{r}, t)$ .

**42.** Donner l'expression générale de l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution temporelle d'une fonction d'onde  $\psi(\vec{r}, t)$ . Rappeler l'expression du hamiltonien  $H$  en représentation position associé à un électron de masse  $m_e$ , de quantité de mouvement  $\vec{p}_e$ , de charge  $q_e = -e$ , dans un champ électromagnétique de potentiel électrique  $V(\vec{r}, t)$  et de potentiel vecteur  $\vec{A}(\vec{r}, t)$ .

En exprimant cet hamiltonien en fonction des composantes du champ PINEM  $\vec{E}_P$ , on obtient l'équation de Schrödinger utilisée pour décrire l'interaction entre ce champ PINEM  $\vec{E}_P$  et l'électron-sonde. On cherche alors une solution à cette équation de Schrödinger de la forme

$$\psi(z, t) = g(z - v_e t) \cdot \psi_0(z, t)$$

avec

$$\psi_0(z, t) = \exp [i(\omega_e t - k_e z)]$$

et sachant que

$$g(z', t_0 \rightarrow -\infty) = g_{-\infty}(z') = \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi v_e \sigma_e}} \exp \left[ -\frac{z'^2}{2v_e^2 \sigma_e^2} \right] \right)^{1/2},$$

où  $t_0$  est l'instant où est supposée connue la fonction  $g$ .

**43.** Commenter physiquement la forme de  $\psi(z, t)$  en donnant la signification des fonctions mises en jeu. On n'attend pas de démonstration.

En injectant  $\psi(z, t) = g(z - v_e t) \cdot \psi_0(z, t)$  dans l'équation de Schrödinger, on peut déterminer  $g(z', t)$ . On montre alors que la fonction d'onde de l'électron lors de son interaction avec le champ plasmonique  $\vec{E}_P$  est de la forme

$$\psi(z, t) = g_{-\infty}(z - v_e t) \cdot \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \xi_n(z - v_e t) \exp \left[ i(\omega_e + n\omega) t - i \left( k_e + n \frac{\omega}{v_e} \right) z \right],$$

où  $\xi_n(z')$  est une fonction de la géométrie du problème.

**44.** Commenter la forme de cette solution. Quelles sont les valeurs possibles de l'impulsion et de l'énergie pour l'électron ? Ces dernières sont-elles cohérentes avec le principe général de la méthode PINEM ?

## Partie à dominante chimie

### L-DOPA : Étude et reconnaissance énantiométrique

La chiralité est très répandue dans les systèmes naturels. De nombreux composés pharmaceutiques et molécules biologiquement actives sont chiraux, un énantiomère possédant l'effet désiré tandis que l'autre est inactif voire toxique. Un enjeu important est donc de séparer les énantiomères ou de les générer sélectivement. En particulier, l'élaboration de matériaux synthétiques chiraux est l'un des principaux défis pour les chercheurs dans ce domaine. Ces matériaux pourraient déboucher sur des applications variées allant de la catalyse asymétrique à la détection et la séparation d'espèces chirales.

La L-DOPA, appelée en nomenclature systématique 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine, est une molécule chirale très étudiée en neurobiochimie et dans l'industrie pharmaceutique. Elle est un précurseur de la dopamine et constitue actuellement le médicament le plus utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson malgré des effets secondaires sérieux. Il a également été démontré que la L-DOPA pouvait être utilisée comme gabarit chiral pour imprimer (marquer de son empreinte) un matériau métallique mésoporeux et lui transférer ainsi des propriétés de chiralité. Ces travaux ont été publiés en 2014 dans Nature Communications [5:3325] DOI:10.1038/ncomms4325. Les auteurs décrivent ainsi la fabrication d'une surface métallique mésoporeuse chirale par réduction de sels de platine en présence d'un surfactant et de L-DOPA. Cette matrice, qui peut jouer le rôle d'électrode, permet ensuite de détecter préférentiellement la L-DOPA.

Ce sujet traite de la molécule de L-DOPA, de ses propriétés et de ses synthèses industrielles, puis de son emploi pour élaborer une électrode de platine mésoporeuse marquée d'une empreinte chirale.

*Les différentes parties de cette épreuve sont largement indépendantes. Chaque réponse doit être correctement rédigée et justifiée par des arguments précis et concis.*

#### Données et documents :

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à  $T = 298 \text{ K}$  et à pression atmosphérique.

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V}$

Numéro atomique :  $Z(\text{Pt}) = 78$

Constante globale de formation  $\beta$  du complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  :  $\log \beta = 27,3$

Produit de solubilité  $K_s$  du chlorure d'argent :  $\text{p}K_s = -\log K_s = 10,2$

Paramètre de la maille du platine :  $a = 390 \text{ pm}$  (structure cfc)

Masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :

C	O	N	H	Pt
12,0	16,0	14,0	1,00	195

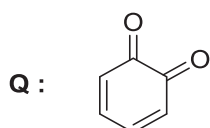
Constantes d'acidité dans l'eau de différentes fonctions chimiques :

couples	$\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_2^-$	$\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$
pKa	2-5	8-11	9-14

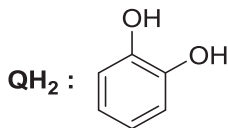
Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

Couple redox	$\text{Q}(\text{aq})/\text{QH}_2(\text{aq})$	$\text{PtCl}_6^{2-}(\text{aq})/\text{Pt}(\text{s})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$E^\circ / \text{V}$	0,79	0,71	0,80	0,00	1,23

Avec :



1,2-benzoquinone



1,2-diphénol

**Document 1.** Fiche d'identité de la L-DOPA (d'après SIGMA-ALDRICH®)

### 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine

synonyme : L-DOPA

formule brute :  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$

point de fusion : 276-278 °C (décomposition)

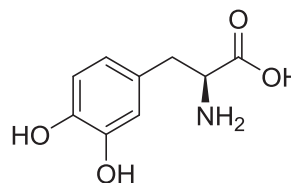
$\lambda_{\text{max}}$  : 280 nm et 220 nm

solubilité dans l'eau : 50  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  dans l'acide chlorhydrique 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

propriété optique :  $[\alpha]_{\text{D}} = -11,5^\circ$  dans l'acide chlorhydrique 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Analyse HPLC chirale (colonne CHIROBIOTIC®, acétonitrile / eau 1/1, 1 mL/min, détection UV) :  $\Delta t_{\text{R}} = 4$  min entre les formes L- et D-DOPA.

Valeurs de pKa :  $\text{pKa}_1 : 2,3$  ;  $\text{pKa}_2 : 8,7$  ;  $\text{pKa}_3 : 9,7$  ;  $\text{pKa}_4 : 13,4$







**Document 3A.** Engineering mesoporous chiral platinum surfaces. (from Wattanakit, C. et al. Enantioselective recognition at mesoporous chiral metal surfaces. Nat. Commun. 5:3325 doi: 10.1038/ncomms4325 (2014))

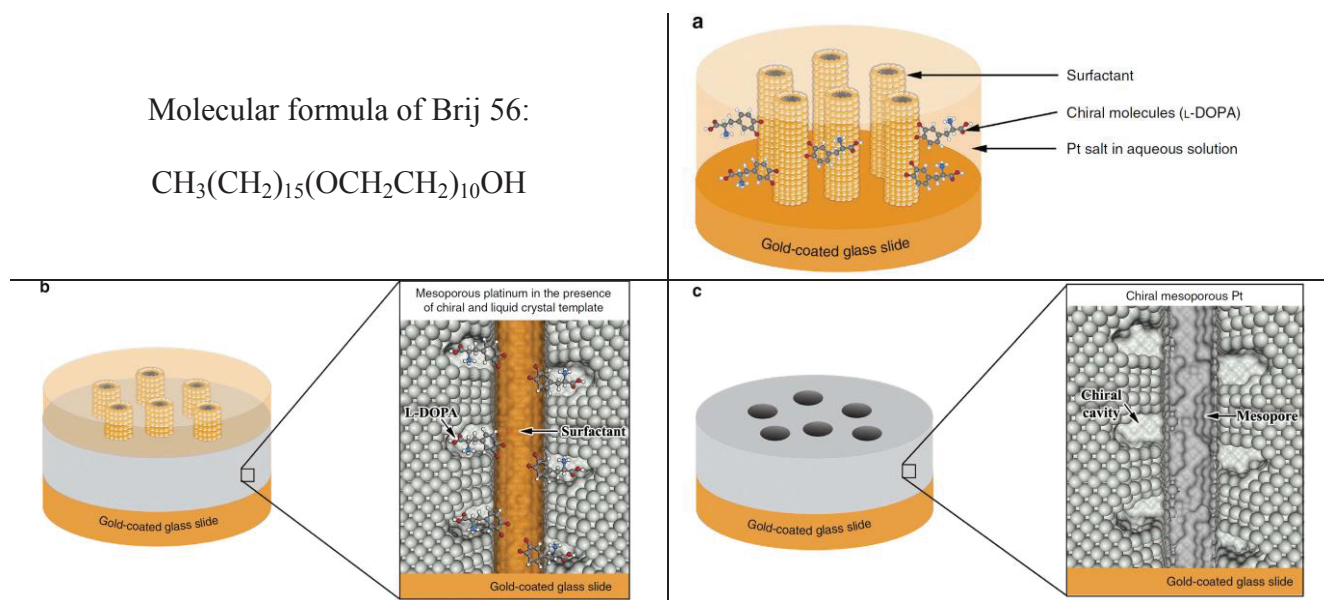
Chiral imprinted mesoporous platinum films have been prepared by electrodeposition in the simultaneous presence of a surfactant molecule Brij56, which serves as a template to generate the mesopores, and, of the chiral molecule L-DOPA, which acts as the template to obtain chiral cavities in the walls of the mesopores. The electrochemical reduction of the metal salt occurs around the surfactant molecules and the chiral molecules. This results in the formation of mesoporous channels with chiral cavities at their inner surface after removal of both types of templates. A mesoporous material is a material containing pores with diameters between 2 and 50 nm.

*Detailed protocol for the synthesis of chiral imprinted mesoporous platinum electrodes:* liquid crystal plating mixtures were prepared as a quaternary system composed of 42 wt% of nonionic surfactant (Brij 56), 29 wt% of chloroplatinic acid  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 29 wt% of deionized water and the desired amount of L-DOPA or D-DOPA. The pH of the resulting mixture is 2. Electrochemical reduction of platinum salts in the presence of surfactant and DOPA enantiomer was carried out at - 0.1V on gold-coated glass slides ( $0.25 \text{ cm}^2$ ). After the electrodeposition process, the prepared samples were rinsed for several hours with a large amount of water to remove the surfactant and the chiral template. To ensure the complete removal of the chiral template during the washing, all electrodes were checked by differential pulse voltammetry (DPV) in  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl for the electrochemical signal of eventually remaining DOPA. Only completely DOPA-free electrodes were used for the subsequent experiments.

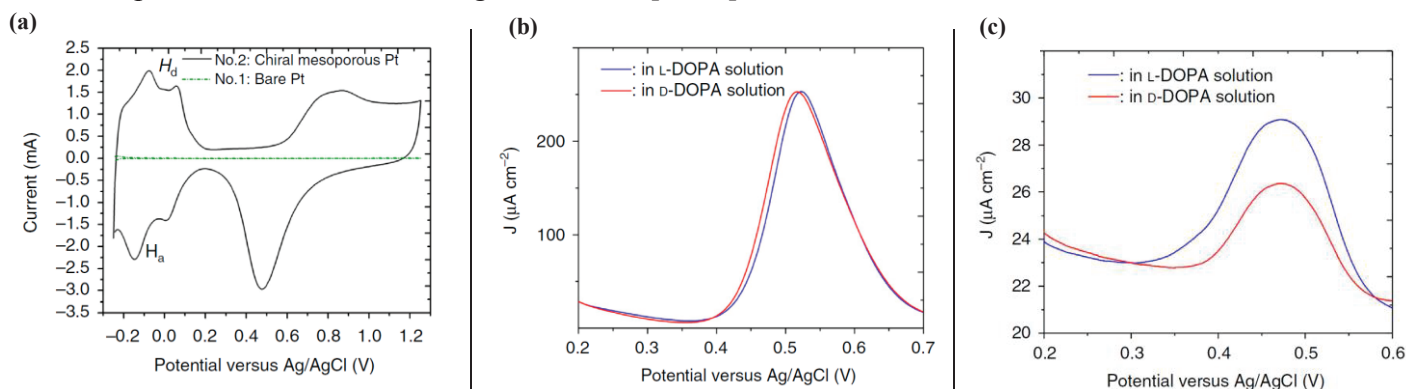
All electrochemical experiments were performed with a  $\mu$ -Autolab Type III using Ag/AgCl (sat. KCl), a Pt mesh and the prepared mesoporous electrodes as reference, counter and working electrodes, respectively. The voltammograms of the platinum films exhibit the characteristic features of polycrystalline platinum with the adsorption and desorption of hydrogen ( $\text{H}_a$  and  $\text{H}_d$ ) and the oxidation and reduction of Pt and  $\text{PtO}_n$ , respectively. To illustrate the enantioselective properties of such chiral imprinted mesoporous metal surfaces (CIMMS), the electrodes were studied by DPV in  $4 \text{ mmol.L}^{-1}$  DOPA using  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  HCl as supporting electrolyte. We show that when using such CIMMS as electrodes, a very significant discrimination between two enantiomers of DOPA can be achieved.

**Document 3B.** Structure of Brij 56 and figures illustrating the fabrication of chiral-imprinted mesoporous platinum films. (a) Interaction of the liquid crystal phase with the chiral template molecules, (b) Electrodeposition of platinum around the self-assembled structure and (c) Structure after template dissolution.

Molecular formula of Brij 56:



**Document 3C.** Characterization of the electrode and the enantioselectivity by voltammetry. (a) cyclic voltammograms of flat-polished platinum (No. 1) and a chiral-imprinted mesoporous platinum film obtained by injecting a charge density of  $2 \text{ C cm}^{-2}$ , recorded in  $0.5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  at  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .  $H_d$  (desorption of hydrogen) and  $H_a$  (adsorption of hydrogen). DPV in  $4 \text{ mM L-DOPA}$  (blue) and  $\text{D-DOPA}$  (red) using  $50 \text{ mmol/L HCl}$  as supporting electrolyte with (b) a flat platinum electrode, (c) a chiral mesoporous platinum electrode imprinted with L-DOPA using a  $\text{L-DOPA}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ratio of  $1/25$ .



## I. La L-DOPA : structure et propriétés

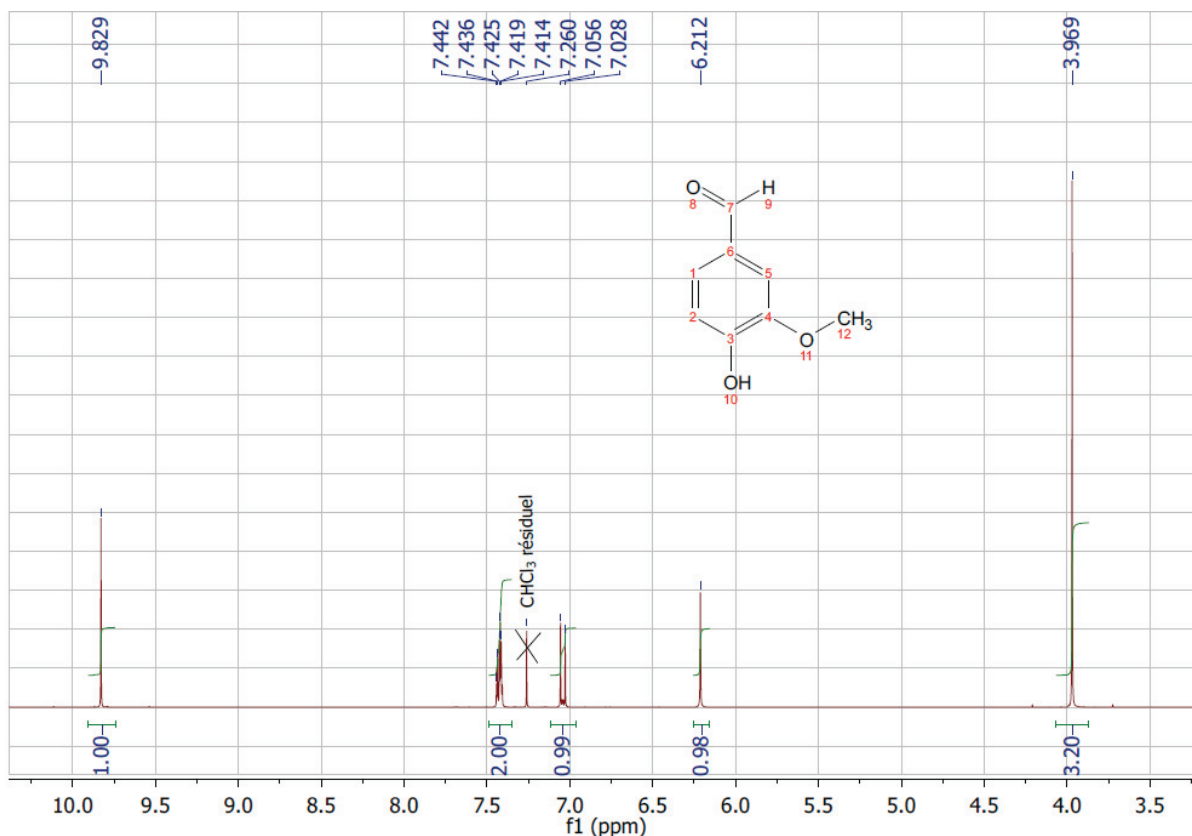
1. Indiquer l'état physique et la couleur de la L-DOPA à 298K.
2. Identifier les fonctions chimiques présentes dans la molécule de L-DOPA. Préciser à quelle grande famille des molécules de la vie la L-DOPA appartient.
3. Citer deux vibrations de liaison au moins donnant lieu à des absorptions caractéristiques en infra-rouge et donner les ordres de grandeurs des nombres d'ondes associés.
4. Donner le diagramme de prédominance des différentes espèces solubles de la molécule de L-DOPA en fonction du pH, sur un axe horizontal sur lequel figurent les valeurs de pKa.
5. Indiquer quelle liaison chimique particulière permet d'expliquer la différence d'acidité observée entre les troisième et quatrième acidités.
6. Expliquer pourquoi il est possible d'obtenir une solution de L-DOPA de concentration égale à  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 1$ .
7. Écrire la demi-équation électronique correspondant au couple 1,2-benzoquinone /1,2-diphénol noté Q/QH<sub>2</sub>. En considérant une solution équimolaire en 1,2-benzoquinone et 1,2-diphénol, établir la relation entre le potentiel  $E$  de ce couple et le pH puis calculer la valeur de ce potentiel pour  $\text{pH} = 2$ .
8. Proposer une structure de la forme oxydée de la L-DOPA.  
En formulant des hypothèses que l'on précisera, expliquer pourquoi les solutions de L-DOPA deviennent sombres à l'air. Écrire l'équation modélisant la transformation associée et déterminer un ordre de grandeur de la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  associée.
9. Identifier le ou les principaux centres stéréogènes dans la molécule de L-DOPA. Proposer deux techniques spectroscopiques permettant la caractérisation d'une solution de L-DOPA. Indiquer deux techniques d'analyse de la pureté énantiomérique de la solution de L-DOPA.

## II. Les synthèses industrielles de la L-DOPA

10. Pour l'étape clé du procédé Monsanto, indiquer de quelle grande catégorie de réaction il s'agit. Qualifier les différentes espèces intervenant dans cette transformation (réactifs, produits, solvant, catalyseur, etc.).
11. Pour la première étape du procédé Sankyo, identifier les sites nucléophiles et électrophiles. Indiquer les déplacements électroniques possibles en utilisant le formalisme des flèches courbes.

12. Interpréter au mieux le spectre de RMN (300 MHz) du proton de la vanilline, dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ , donné ci-dessous. Les résultats pourront éventuellement être présentés sous forme d'un tableau.

Il est à noter que le spectre du 3,4-diméthoxybenzaldéhyde, produit issu de la méthylation, montre des signaux vers 4 ppm, 7-7,5 ppm et 9,8 ppm.



13. Pour l'étape de résolution du procédé Hoffmann La-Roche, représenter les molécules du réactif (dérivé de l'acide propanoïque) dans la représentation de Cram et indiquer leur relation de stéréochimie. Détailler la réaction qui peut avoir lieu entre le réactif et la (+)-déhydroabiétylamine. Indiquer la relation de stéréochimie entre les produits obtenus.

14. En analysant les documents, comparer les différentes synthèses en précisant les critères de comparaison retenus. Conclure quant au procédé le plus performant.

### III. Reconnaissance énantiosélective à l'aide d'un matériau mésoporeux

15. La molécule de surfactant Brij 56 est dite amphiphile : expliquer. Préciser à quel type d'auto-assemblage ces molécules peuvent donner lieu.

16. Le précurseur du platine est le complexe  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ . Écrire l'équation de formation de ce complexe, à partir des ligands et d'un ion métallique. Préciser la valeur du nombre d'oxydation du métal dans cet édifice. Qualifier le complexe du point de vue redox.



**17.** Préciser quelle transformation est envisageable dans le milieu réactionnel décrit dans le protocole du document 3A.

Indiquer alors sous quelle forme se trouve la molécule chirale et la nature des interactions mises en jeu entre cette espèce chirale et le surfactant à pH =2.

**18.** Détailler la nature de la transformation, ainsi que la mise en œuvre à réaliser, pour obtenir le métal poreux.

**19.** Déterminer la valeur du potentiel standard du couple  $\text{Pt}^{4+} / \text{Pt}$ . Comparer à la valeur du couple  $[\text{PtCl}_6]^{2-} / \text{Pt}$  et expliquer qualitativement l'effet de la complexation.

**20.** Dans des conditions courantes, le métal platine cristallise dans un réseau cfc. Représenter la maille conventionnelle cfc et indiquer la coordinence de l'atome de platine dans une telle structure.

**21.** Déterminer la valeur de masse volumique du platine à partir de son paramètre cristallin. Comparer cette valeur à celle du matériau mésoporeux.

L'analyse du matériau est réalisée par méthode électrochimique non stationnaire mais cette méthode est très semblable dans les conditions de l'étude avec l'analyse des courbes *i-E* classiques. Les méthodes électrochimiques stationnaire et non stationnaire nécessitent le même appareillage. La différence majeure est que la solution n'est pas agitée dans le cas de la voltamétrie (méthode non stationnaire) ce qui modifie la forme des signaux observés : les « vagues » de potentiel classiquement observées deviennent des pics en voltamétrie. Les hauteurs de ces pics sont proportionnelles à la concentration de l'espèce électro-active réagissant à l'électrode.

**22.** Faire un schéma du montage permettant d'obtenir les courbes *i-E*. Préciser quelles sont les électrodes utilisées ici.

**23.** Donner le schéma électrochimique de l'électrode AgCl/Ag et expliquer pourquoi cette électrode sert de référence ; calculer son potentiel à 298 K. Citer une autre électrode de référence usuelle.

**24.** Identifier les oxydations et les réductions, sur les graphes présentés dans le document 3C. Expliquer en quoi le choix de la DOPA comme molécule chirale est pertinent pour pouvoir utiliser la voltamétrie pour cette étude.

**25.** Le matériau obtenu permet-il de distinguer les énantiomères ? Commenter brièvement les documents afin de justifier la réponse.

**FIN DE L'ÉNONCÉ**