

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université SAAD DAHLAB BLIDA 1



Faculté des Sciences
Département de chimie

*Etude théorique préliminaire par simulation
classique et quantique de l'inclusion de
petites molécules telles que CO, O₂, N₂ dans
des nanotubes de carbone.*

Projet de fin d'études élaboré en vue de l'obtention du diplôme de
Master de Chimie - Option Chimie Appliquée.

Présenté par :

KERKOUCHE Lamis Rachida

SEMMANA Imene

Promoteur :

Professeur BELAL RACHID

Examineurs :

M. AIAD RACHID

M. HAMMANI SALIM

Année universitaire 2019-2020

« These nanotubes are so beautiful that they must be useful for something ... »

Richard Smalley, Nobel Prize of Chemistry (2005)

Remerciements

Nous tenons, en tête, à remercier notre encadreur Monsieur Belal Rachid d'avoir eu la patience de nous enseigner et de nous guider pas à pas tout au long de ce travail ainsi que pour ses judicieux conseils.

Nous remercions également toute l'équipe pédagogique ayant participé à l'aboutissement de ce travail.

Enfin nous nous adressons aux membres du jury pour l'honneur et l'amabilité qu'ils nous font d'examiner nos travaux.

Remerciements de Kerkouche Rachida Lamis :

A mon père, KERKOUCHE Rachid, d'avoir été présent, patient et de m'avoir aidée et soutenue tout le long de cette année et jusqu'à la « dernière minute ». Je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance et ma sincère admiration.

Aussi, je remercie mon binôme Semmana Imane avec qui ce fût un plaisir de travailler.

Enfin, Je tiens à remercier toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements de Semmana Imene :

Je remercie mon binome Kerkouche Rachida Lamis avec qui j'ai eu le plaisir de travailler ainsi que son père, monsieur Kerkouche Rachid, pour son aide précieuse jusqu'à la dernière minute.

Enfin je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribués à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Dédicaces de Kerkouche Rachida Lamis :

Je dédie ce travail à :

Mes parents qui m'ont toujours fortement soutenue, encouragée, aimée et toujours tout sacrifié pour nous offrir, mon frère, ma sœur et moi, ce qu'il y a de meilleur. Aucune dédicace ne peut exprimer l'admiration, le respect et l'amour que je leur porte ni l'honneur et la fierté que j'ai d'être leur fille. Un grand merci à vous j'espère pouvoir vous rendre fières de moi autant que je ne le suis de vous. Je vous aime infiniment.

Ma tante Djamila et à son mari Abdellatif, qui m'ont beaucoup aidée et supportée spécialement durant cette année qui n'a été facile pour personne ils ont su la rendre plus agréable. Je vous aime très fort.

Mon frère Nabil et à ma sœur Hadyl qui m'ont beaucoup aidée et soutenue tout au long de ma vie et de mon cursus scolaire et universitaire surtout durant la période de la préparation de ce travail. Je ne saurais exprimer ma gratitude de les avoir à mes côtés. J'espère que je pourrais accomplir autant de choses que vous. Je vous aime énormément.

Mes cousines qui ont su m'encourager à chaque fois que j'en avais besoin. Vous avez été superbes. Je vous aime tellement.

Un grand merci à tous les membres de ma famille et à mes amis pour leur soutien moral et leur aide précieuse.

Mon binôme Semmana Imane, qui a su rendre cette aventure plus joyeuse et plus agréable. Ce fut un réel plaisir de partager cette importante étape avec elle. Je te souhaite beaucoup de succès et de bonheur dans ta vie.

En fin à la mémoire de mon défunt oncle qui croyait beaucoup en moi et qui était et sera toujours l'une des personnes les plus importantes de ma vie. Qu'Allah bénisse son âme.

Dédicaces de Semmana Imene :

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents qui m'ont toujours guidée, et chacun à sa façon, pour trouver la meilleure version de moi-même, et qui nous ont toujours, moi et mes sœurs, infiniment aimées, soutenues, encouragées, rassurées et tout fait pour nous voir réussir. Il n'existe pas de mots pour exprimer ma gratitude envers vous ni ma fierté de vous avoir comme parents mais j'espère vous rendre ne serait-ce que le quart de ce que vous m'avez apporté, Que Dieu vous garde. Je vous aime infiniment.

Mes deux petites sœurs, Yusra et Lamia, qui égaièrent et illuminèrent ma vie. Merci d'être toujours là pour moi, d'être ma force, mon soutien et mon appui dans cette existence, merci de m'aider continuellement et de m'avoir supporté durant cette dernière année; je m'estime heureuse de vous avoir comme sœurs. Je souhaite vous voir toujours heureuses. Je vous aime infiniment.

Mon âme-sœur, Omar, qui a su me prêter main forte durant cette dernière année et qui représente désormais une partie permanente de mon monde. Que ce soit pour un an ou cinquante ans, je serai toujours heureuse que nos chemins se soient croisés un jour. Je t'aime infiniment.

Ma très chère famille qui me soutient, je vous remercie pour tout. Je vous aime.

A mes amies, Ahlam, Manel, Mounira et Soumia, que je remercie pour leur soutien et amour. J'espère vous voir toujours heureuses.

Mon binôme, Lamis, avec qui j'ai partagé les meilleurs souvenirs de cette année et sans qui l'aventure n'aurait pas eu le même goût. Le plaisir de partager cette étape avec toi est à moi aussi. Je te souhaite beaucoup de bonheur et réussite.

L'âme de mon oncle qui aurait tant apprécié me voir arriver là. Que Dieu bénisse son âme.

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Etat de l'art

1. Le carbone..... 3

2. Les nanotubes de carbone..... 3

2.1. Propriétés électroniques des CNT..... 5

2.2. Propriétés mécaniques des CNT..... 6

2.3. Propriétés thermiques des CNT..... 7

3. Applications des nanotubes de carbone..... 7

Références bibliographiques 11

Chapitre II: Notions de modélisation moléculaire

1. La mécanique moléculaire..... 13

1.1. Le champ de force..... 13

1.2. Approche de minimisation	15
2. La mécanique quantique.....	15
Références bibliographiques.....	17
Chapitre III: Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N ₂ et O ₂ dans des nanotubes de carbone.	
1. Structures des nanotubes de carbones.....	19
2. Structures des complexes d'inclusion.....	20
3. Etude avec la mécanique moléculaire.....	20
3.1. Les complexes d'inclusion.....	20
3.2. Inclusion des petites molécules de CO, N ₂ , O ₂ dans Z1002 et Z1202.....	21
3.3. Energie de van der Waals et potentiel électrostatique.....	23
4. Etude du complexe d'inclusion, CNT + CO, à l'aide d'une méthode quantique semi-empirique PM3.....	26
Références bibliographiques.....	29
Conclusion générale.....	30

Résumé

La recherche sur l'exploitation des propriétés remarquables des nanotubes de carbone (CNT), pour le développement d'applications dans le domaine des nanotechnologies notamment, progresse rapidement depuis la fin du vingtième siècle. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail d'étude théorique basé sur des simulations des possibilités d'inclusion de molécules simples que sont : CO, N₂ et O₂. Une attention particulière est portée à la nature des interactions dans ces complexes de type host-guest. Cette étude se propose également de tenter d'apporter une contribution à la question de la discrimination attendue vis-à-vis des différentes molécules invitées.

Dans ce travail, nous avons fait usage de méthodes issues de la mécanique moléculaire et la mécanique quantique. Ces méthodes de modélisation moléculaire implémentées dans des logiciels appropriés nous ont permis de conclure que les complexes d'inclusion concernés peuvent donner des structures stables. Cette stabilité est influencée par l'effet du diamètre sur les énergies d'interaction. D'autre part, nous avons calculé la fréquence de vibration de valence de la molécule CO à l'intérieur du nanotube afin de voir l'influence de l'inclusion d'une molécule invitée sur ses propriétés spectroscopiques mais aussi sur celle du CNT en vue d'applications photophysiques.

Par ailleurs, cette étude théorique de différents complexes d'inclusion de molécules de CO, N₂ et O₂ dans des CNT, nous a permis de montrer que par les CNT de faible diamètre, la sélectivité de forme est meilleure pour l'O₂ que pour le CO, ce qui justifierait la poursuite du travail, y compris sous l'angle expérimental, en particulier, par le développement de sondes et filtres pour les gaz.

Mots-clés : CNT, nanotube de carbone, étude théorique, modélisation moléculaire, inclusion, O₂, N₂, CO, complexe d'inclusion.

Summary

Research on the exploitation of the remarkable properties of carbon nanotubes (CNT), for the development of applications in the field of nanotechnologies, has been progressing quickly since the end of the twentieth century. Theoretical study work based on simulations of the possibilities of inclusion of simple molecules that are: CO, N₂, O₂. A particular attention is paid to the nature of the interactions in these host-guest type of complexes. This study also proposes to try to bring a contribution to the question of the expected discrimination towards the various molecules invited.

In this work, we have used methods from molecular mechanics and quantum mechanics. These molecular modeling methods implemented in appropriate software, have allowed us to conclude that the concerned inclusion complexes can give stable structures. This stability is influenced by the effect of the diameter on the interaction energies. On the other hand, we calculated the valence vibration frequency of the CO molecule inside the nanotube in order to see the influence of the inclusion of a guest molecule on its spectroscopic properties but also on that of the CNT in view of photophysical applications.

In addition, this theoretical study of different complexes of inclusion of CO, O₂ and N₂ molecules in CNTs, allowed us to show that with small diameter CNTs, selectivity of shape is better for O₂ than for CO, which would justify the continuation of work, including from the experimental point of view, in particular, by the development of probes and filters for gases.

Keywords: CNT, carbon nanotube, theoretical study, molecular modeling, inclusion, O₂, N₂ CO, inclusion complex.

ملخص

تتقدم الأبحاث حول استغلال الخصائص الاستثنائية للأنابيب النانوية الكربونية (CNT) ، لتطوير التطبيقات في مجال التقنيات النانوية على وجه الخصوص ، بسرعة منذ نهاية القرن العشرين. و في هذا السياق يقع العمل حول الدراسة النظرية على أساس محاكاة احتمالات إدماج جزيئات بسيطة: CO ، N₂ ، O₂. يتم إيلاء اهتمام خاص لطبيعة التفاعلات في هذه المجمعات من نوع host-guest. تهدف هذه الدراسة أيضاً إلى محاولة تقديم مساهمة في مسألة التمييز المتوقع مقابل الجزيئات الضيفة المختلفة.

في هذا العمل ، استخدمنا طرقاً من الميكانيكا الجزيئية وميكانيكا الكم. سمحت لنا طرق النمذجة الجزيئية المطبقة في التطبيقات المناسبة باستنتاج أن مجمعات الإدماج المعنية يمكن أن تعطي هياكل مستقرة. يتأثر هذا الاستقرار بتأثير القطر على طاقات التفاعل. من ناحية أخرى ، قمنا بحساب تردد اهتزاز التكافؤ لجزيء ثاني أكسيد الكربون داخل الأنبوب النانوي من أجل رؤية تأثير إدماج جزيء ضيف على خصائصه الطيفية و أيضاً على تأثير CNT في عرض التطبيقات الضوئية الفيزيائية.

بالإضافة إلى ذلك ، سمحت لنا هذه الدراسة النظرية للمجمعات المختلفة لإدماج جزيئات ثاني أكسيد الكربون والأكسجين والنيتروجين في الأنابيب النانوية الكربونية بإظهار أنه مع الأنابيب النانوية الكربونية ذات القطر الصغير ، تكون انتقائية الشكل أفضل للـ O₂ بالنسبة لثاني أكسيد الكربون. ، مما يبرر استمرار العمل ، بما في ذلك من وجهة النظر التجريبية، خاصة، من خلال تطوير مجسات ومرشحات للغازات.

الكلمات المفتاحية: CNT ، دراسة نظرية الأنابيب النانوية الكربونية ، الإدماج الجزيئي ، الإدماج، O₂ ، N₂ ، CO ، مجمع الإدماج.

Liste des figures

Figure 1.1: Représentation de la structure des principaux allotropes du carbone et le type d'hybridation des orbitales du carbone dans : Diamant, graphite, fullerène, nanotube et graphène.	4
Figure 1.2: Représentation du vecteur de chiralité définissant l'enroulement du nanotube de carbone (n,m).	4
Figure 1.3: Nanotube de carbone dans ses différentes chiralités, de gauche à droite : Structure de type chaise (armchair), chiral et zigzag.	5
Figure 1.4: Enroulement de couches de graphite en des CNT mono-parois et multi-parois.	6
Figure 1.5: Nano rubans de carbone encapsulés dans des CNT formés in situ à l'aide d'irradiation par faisceau électronique de C60 préalablement inséré. L'encapsulation initiale des C60 rend la fondation pour la synthèse de nano rubans torsadés hélicoïdalement à l'intérieur d'un CNT de diamètre 10 Å.	8
Figure 1.6: Croissance de Nanoparticules d'or cultivées à l'intérieur de nanotubes de graphène.	8
Figure 1.7: Encapsulation d'un polymère dans un CNT.	8
Figure 1.8: Structure chimique et schéma représentant l'encapsulation de Mn12Ac SMM dans un nanotube de carbone.	9
Figure 1.9: Image TEM des nanotubes de carbone dopés à l'azote montrant la présence d'une structure de bambou périodique le long de l'axe du tube.	9
Figure 2.1: Les déformations en mécanique moléculaire.	13
Figure 2.2: Energie potentielle en fonction de la conformation à la recherche du minimum global.	15
Figure 3.1: Structure du CNT Z902 centrée après optimisation avec MMFF94: vues de haut et de face.	19
Figure 3.2: Structure longitudinale de l'inclusion de la molécule de CO dans Z1002.	20
Figure 3.3: Les énergies d'inclusion de la molécule CO dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.	21

Figure 3.4: Les énergies d'inclusion de la molécule N_2 dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.	22
Figure 3.5: Les énergies d'inclusion de la molécule O_2 dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.	22
Figure 3.6: Énergie d'inclusion d'une molécule de CO dans les différents CNT en fonction des diamètres de ces derniers.	25
Figure 3.7: Inclusion d'une molécule de CO dans le CNT Z802.	26
Figure 3.8: Encapsulation d'une molécule de O_2 dans le CNT Z802.	26

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Structure du SWCNT métallique à partir du vecteur de chiralité.	6
Tableau 3.1: Energies d'inclusion de CO dans Z1002 et Z1202.	21
Tableau 3.2: Energie d'inclusion de N2 dans Z1002 et Z1202.	22
Tableau 3.3: Energie d'inclusion de O2 dans Z1002 et Z1202.	22
Tableau 3.4: Distances séparant les deux molécules de CO incluses dans les CNT Z1002 selon la position des atomes de CO.	23
Tableau 3.5: Énergies d'interaction de van der Waals et potentiels électrostatiques.	24
Tableau 3.6: Fréquences de vibration calculées au niveau PM3 de CO libre et encapsulé.	27

Liste des abréviations

2D : Deux dimensions (sur un seul plan).

C₁₁ : Structure contenant 11 molécules de carbone

C₆₀ : Le fullerène (une molécule pure composée de 60 atomes de carbone).

CNT : Nanotubes de carbone (en anglais CarbonNano-Tubes).

CO : Monoxyde de carbone.

DFT : La fonctionnelle de la densité (DensityFunctional Theory, DFT).

E_{bending} : Energie de déformation dans une molécule.

E_{stretching} : Energie d'élongation dans une molécule.

E_{torsion} : Energie de torsion dans une molécule.

GPa : Giga Pascal unité.

HOMO : La plus haute orbitale moléculaire occupée (en anglais :HighestOccupiedMolecular Orbital).

LUMO : La plus basse orbitale moléculaire occupée (en anglais : LowestUnccupiedMolecular Orbital).

MMFF94 : Un champ de force développé par les laboratoires de recherches Merck (en anglais : MerckMolecular Force Field).

N₂ : Molécule d'azote.

O₂ : Molécule d'oxygène.

PM3 : Méthode de calcul semi-empirique (Parametric Method 3).

SMM : Molécule magnétique (en anglais Single Molécule Magnet).

sp² : Orbitale hybride qui résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale s avec deux orbitales p.

sp³ : Orbitale hybride qui résulte de la combinaison d'une orbitale s et de trois orbitales p.

SWCNT : nanotubes de carbone monocouches (en anglais Single walled Carbone Nanotubes).

MWCNT : Nanotubes de carbone à multiples couches (en anglais : Multiple walled Carbone Nanotubes).

TEM : Transmission electron microscopy.

Z802 : Z pour la forme Zigzag. Nanotube de carbones de dimensions : $n= 08$, $m=0$ et $l=2$ unités périodiques.

Z902 : Z pour la forme Zigzag. Nanotube de carbones de dimensions : $n= 09$, $m=0$ et $l=2$ unités périodiques.

Z1002 : Z pour la forme Zigzag. Nanotube de carbones de dimensions : $n= 10$, $m=0$ et $l=2$ unités périodiques.

Z1102 : Z pour la forme Zigzag. Nanotube de carbones de dimensions : $n= 11$, $m=0$ et $l=2$ unités périodiques.

Z1202 : Z pour la forme Zigzag. Nanotube de carbones de dimensions : $n= 12$, $m=0$ et $l=2$ unités périodiques.

Introduction générale

La découverte des nanotubes de carbone a suscité, un grand intérêt du fait de leurs propriétés remarquables, telles que leur rigidité comparable à celle de l'acier, leur conductibilité électronique et leur légèreté. Ils sont en général utilisés dispersés dans un substrat, dont ils améliorent les propriétés mécaniques, électriques, ou thermiques, etc.

La recherche en vue d'une meilleure connaissance des propriétés de ces nanoparticules intéressantes ainsi que de leur utilisation et synthèse, se poursuit toujours.

La principale question serait de savoir s'il serait possible d'utiliser les propriétés des nanotubes de carbone pour y inclure des molécules pour de nombreuses applications pratiques. Celles-ci peuvent être liées à leurs propriétés photo-physiques, ou afin de modifier des polymères, ou encore dans le domaine de la détection et de la séparation des gaz.

Les cas particuliers des molécules simples de gaz, que sont CO, N₂ et O₂, sont envisagés compte-tenu de leur coexistence dans l'air que nous respirons, leurs proportions respectives pouvant parfois avoir des conséquences fâcheuses sur la santé. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse à cette question, nous faisons appel à la chimie moléculaire. Ainsi, nous utilisons différentes méthodes de modélisation moléculaire, à savoir, celles de mécanique moléculaire et de mécanique quantique (semi-empirique), en vue de l'étude théorique de l'énergie d'inclusion des molécules qui nous intéressent, dans des nanotubes de carbone de différents types et dimensions.

Concrètement, l'objectif de notre travail est d'étudier les possibilités d'inclusion de molécules dans des nanotubes de carbone et voir également l'influence de cette éventuelle inclusion sur leurs propriétés en commençant par une simulation avec des molécules simples que sont celles de monoxyde de carbone, d'oxygène et d'azote. Une attention particulière est portée à la nature des interactions de type host-guest.

Cette étude se propose également de tenter d'apporter une contribution à la question de la discrimination attendue vis-à-vis des différentes molécules invitées en lien avec une des applications futures dans le domaine des sondes de gaz.

La suite du document présente donc le travail réalisé en vue de l'atteinte de cet objectif ; elle débute par un chapitre 1, consacré à une introduction bibliographique destinée à définir les concepts ainsi que de donner un aperçu sur l'état de l'art dans ce domaine en pleine effervescence que celui des nanotubes de carbone ainsi que de leur modification par inclusion de molécules.

L'étude proprement-dite, cœur de notre travail, est ensuite présentée sous forme de deux parties (chapitres), à savoir :

- une première partie (chapitre 2), qui est d'abord consacrée à des rappels concernant les méthodes de modélisation.
- une 2ème partie (chapitre 3), qui présente les résultats de ce travail d'étude de l'énergie d'inclusion, ainsi que leur discussion.

Le document sera clôturé par une conclusion générale qui rappelle succinctement les résultats.

Chapitre I :

Etat de l'art.

Chapitre I : État de l'art

Ce chapitre présente quelques définitions succinctes relatives aux nanotubes de carbone et de certaines formes du carbone, ainsi que les propriétés physiques des nanotubes de carbones les plus exploitées avec, à la fin, une mise en relief de quelques-unes de leurs diverses applications.

1. Le Carbone

Elément des plus abondants dans la nature, le carbone existe sous différentes formes allotropiques, naturelles ou synthétique, dont le graphite, le diamant, le fullerène, le graphène et les nanotubes de carbones [1] (figure 1.1).

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur dans les conditions normales. Il est constitué d'atomes de carbones liés entre eux et formant une grille dont les cellules rappellent la structure des nids d'abeilles [1, 2]. Il comporte des atomes de carbone sp^2 .

Le graphène est un plan d'assemblage d'atomes de carbone en 2D et c'est l'empilement de ces feuilles qui constitue le graphite.

Le diamant est l'un des matériaux les plus durs du fait que ses liaisons soient hybridées sp^3 et possède la plus haute conductivité thermique à température ambiante [1, 2].

Le fullerène est un plan de graphène refermé sur lui-même dans des conditions particulières. Pour favoriser ce processus, il faut que le nombre d'atomes de carbone soit inférieur à quelques centaines. Les fullerènes ont un nombre pair de carbone et sont donc de la forme C_{2n} [2].

La plus connue des structures de fullerène est le C_{60} , comparable à la structure d'un ballon de football et formée de 12 pentagones et 20 hexagones.

Les nanotubes de carbone (CNT) peuvent être décrits comme étant des structures cylindriques dont les parois sont constituées de réseaux de cellules hexagonales de carbone présentant une hybridation sp^2 [1, 3].

La figure 1.1 illustre la structure ainsi que le type d'hybridation des deux allotropes du carbone : le diamant et le graphite duquel ressortent trois autres formes qui sont le fullerène, le nanotube et le graphène.

2. Les nanotubes de carbone

Les CNT sont classés en deux catégories, les mono-parois et les multi-parois. Les nanotubes mono-parois (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) sont représentés par l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même. Ils ont été découverts en 1993 par S. Iijima en 1993 après avoir observé des nanotubes multi-parois en 1991 [1, 2].

Les SWCNT se caractérisent par un diamètre externe de l'ordre de 0.3 à 4 nm avec une longueur dix fois plus grande que leur diamètre, allant de 1 à 10 μm [2, 5].

Les différents types de symétrie (*zigzag*, *armchair*, *chiral*) obtenues lors de cet enroulement sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n , m), dits indices de chiralité. On définit la

base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) , dans le plan du graphène (figure 1.2). Si un point O quelconque sur la surface du nanotube est considéré et en faisant tourner le tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir au point de départ (trajet $O \rightarrow M$), le vecteur OM est obtenu.

Puis pour définir l'enroulement du feuillet, il suffit de décomposer le vecteur $OM = \vec{C}_h$, avec \vec{C}_h défini par : $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$

Où n et m sont les indices de chiralité (n et m entier).

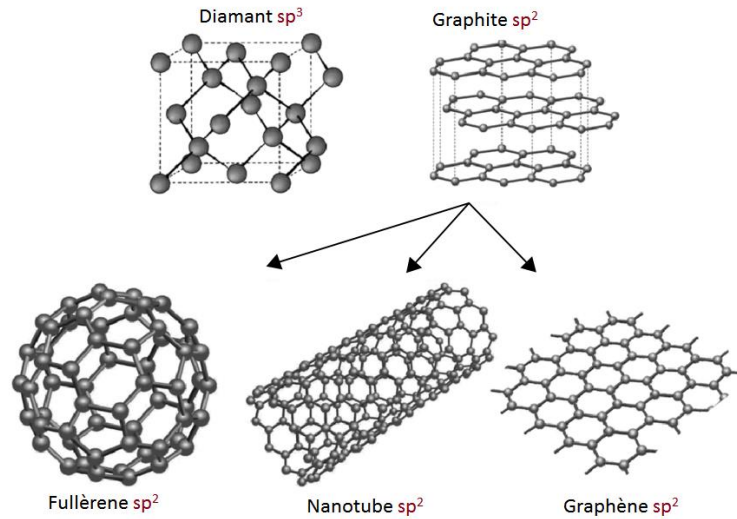


Figure 1.1 : Représentation de la structure des principaux allotropes du carbone et le type d'hybridation des orbitales du carbone dans : Diamant, graphite, fullerène, nanotube et graphène inspiré de [4].

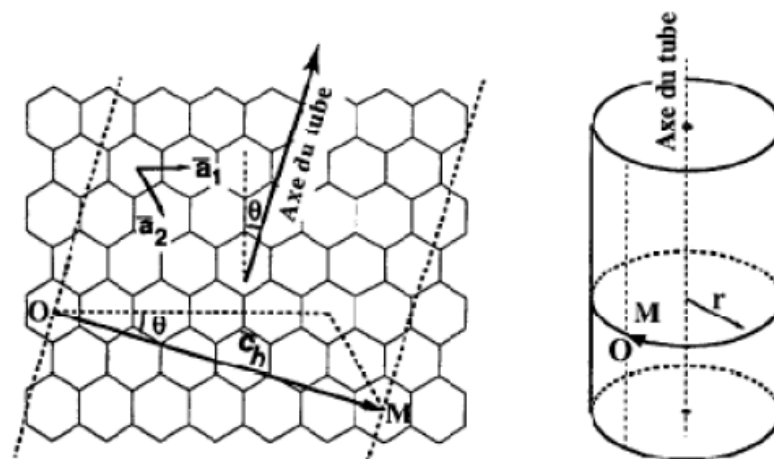


Figure 1.2: Représentation du vecteur de chiralité définissant l'enroulement du nanotube de carbone (n,m) [6].

Il est à noter que θ l'angle entre les vecteurs \vec{C}_h et \vec{a}_1 (appelé angle de chiralité) compris

Entre 0 et 30°, il définit les différents types de nanotubes de carbone :

- $\theta = 0^\circ$: $n=0$ ou $m=0$: Le nanotube est de type *zigzag*.
- $\theta = 30^\circ$: $n=m$: Le nanotube est de type *chaise* (*armchair*).
- $0 < \theta < 30^\circ$: Le nanotube est de type *chiral* [6]

La figure 1.3 représente les trois types de nanotubes de carbones mono-parois : chaise (*armchair*), chiral ou zigzag.

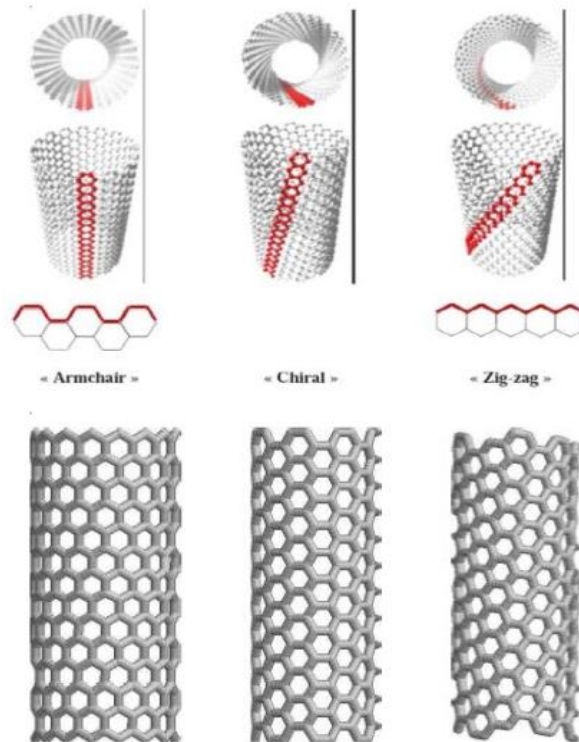


Figure 1.3 : Nanotube de carbone dans ses différentes chiralités, de gauche à droite : Structure de type chaise (*armchair*), chiral et zigzag [2].

Les nanotubes multi-parois (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT) sont constitués d'un empilement de plusieurs couches de graphène en forme de tube avec une distance séparant les couches égale à 0.34 nm [2]. Ils peuvent avoir un diamètre externe 8 fois plus grand que celui des SWCNT, allant de 2 à 25 nm, et une longueur variant entre 1 μm et 1 cm [5].

Les MWCNT s'enroulent selon deux configurations distinctes : La poupée russe et le parchemin, représentés sur la figure 1.4.

2.1. Propriétés électroniques des CNT

Les propriétés électroniques des CNT dépendent de leurs différentes structures selon leur diamètre et la chiralité de l'arrangement des cycles d'atomes de carbone dans le tube. Ils sont métalliques ou semi-conducteurs.

Les nanotubes mono-parois sont dits métalliques, selon leur type d'enroulement, dans les cas présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.1: Structure du SWCNT métallique à partir du vecteur de chiralité.

Structure du SWCNT métalliques.	Vecteur de chiralité.
<i>Zigzag</i>	$(n,0)$, avec n multiple de 3.
<i>Armchair</i>	(n,m) avec $n=m$.
<i>Chiral</i>	(n,m) avec $((2n+m)/3)$ est un entier.

Les CNT sont semi-conducteurs dans les autres cas [6,8].

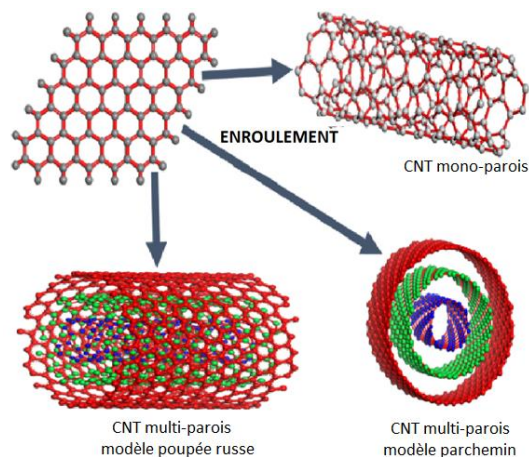


Figure 1.4 : Enroulement de couches de graphite en des CNT mono-parois et multi-parois [7].

2.2. Propriétés mécaniques des CNT

La forte liaison covalente de deux carbones C-C hybridé en sp^2 dans les nanotubes de carbone leur confère des propriétés mécaniques remarquables quantifiées par leur module de Young [1].

Krishnan et coll ont enregistré une valeur moyenne du module de Young de 1.25 GPa, rappelant celle du C11 du plan de base du graphite, expérimentalement. Des mesures de Falvo et coll de la flexibilité et résistance des CNT ont identifié une capacité exceptionnelle de déformation réversible [8].

2.3. Propriétés thermiques des CNT

Les calculs théoriques de la conductivité thermique des CNT par Berber et Coll ont donné une valeur de $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, en supposant une structure sans défauts, ni impureté, tandis que d'autres chercheurs ont montré que la conductivité thermique peut chuter jusqu'à $2980 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ lorsque le modèle de calcul prend en considération les défauts. Ce résultat conforme à celui de l'expérience, où les chercheurs ont pu obtenir des conductivités, respectivement, de 2096 et $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des MWCNT de 9.8 et 14 nm de diamètre. Ces conductivités sont du même ordre de grandeur que celle du diamant ($3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [1,8].

Les nanotubes de carbone possèdent donc de nombreuses qualités exceptionnelles d'où un intérêt grandissant de la communauté scientifique relative à l'extension de leurs applications dans divers domaines.

Par ailleurs, les CNT ont une très bonne capacité d'adsorption grâce à leur grande surface spécifique, de l'ordre de 2700 pour les SWCNT et 1300 pour les MWCNT. Ils sont aussi insolubles dans l'eau et les solvants organiques [5].

Les CNT sont capables d'absorber jusqu'à 99 de la lumière incidente [9].

3. Applications des nanotubes de carbone.

La découverte des nanotubes de carbone (CNT) par S. Iijima en 1991 a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique. Les études sur la synthèse des CNT durant le début de cette décennie ont apporté une reproductibilité dans l'obtention de ces formes allotropiques du carbone (nanotubes). Les propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles des CNT ont incité les scientifiques à concevoir des systèmes touchant le domaine de la nanotechnologie [1].

C'est ainsi que, la conception des futurs dispositifs électroniques infiniment petits exploite elle aussi les propriétés physiques ainsi que la dimension nanométrique des CNT. Depuis quelques années, plusieurs démonstrateurs ont été fabriqués et étudiés à l'exemple des commutateurs nano-mécaniques, ainsi que des nano-dispositifs pour le stockage de données [1].

Un des procédés exploités pour modifier leurs propriétés particulières repose en grande partie sur des opérations d'inclusion de différents composés dans leurs cavités. S. Manzetti [2], par exemple, classe ces inclusions en différentes catégories :

- Encapsulation de petites molécules dans des CNT [10] ;
- Encapsulation de chaînes de carbone linéaires, feuilles et oligomères dans les CNT

(Figure 1.5) [10] ;

- Encapsulation des métaux dans les CNT :

La figure 1.6, par exemple, représente la croissance de nanoparticules d'or dans un CNT. Elle montre en effet l'augmentation du diamètre des nanoparticules dans les CNT [10];

- Encapsulation de polymères dans les CNT :

L'encapsulation des nano rubans de carbone dans les CNT est illustrée dans la figure 1.7

comme exemple de l'encapsulation des polymères dans les CNT [10];

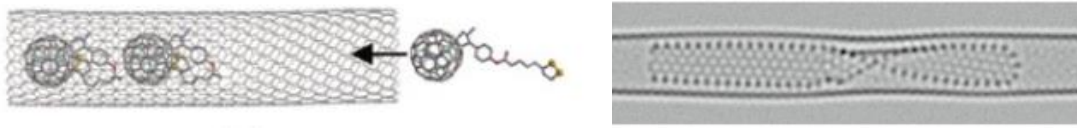


Figure 1.5 : Nano rubans de carbone encapsulés dans des CNT formés *in situ* à l'aide d'irradiation par faisceau électronique de C60 préalablement inséré. L'encapsulation initiale des C60 rend la fondation pour la synthèse de nano rubans torsadés hélicoïdalement à l'intérieur d'un CNT de diamètre 10 Å [10].

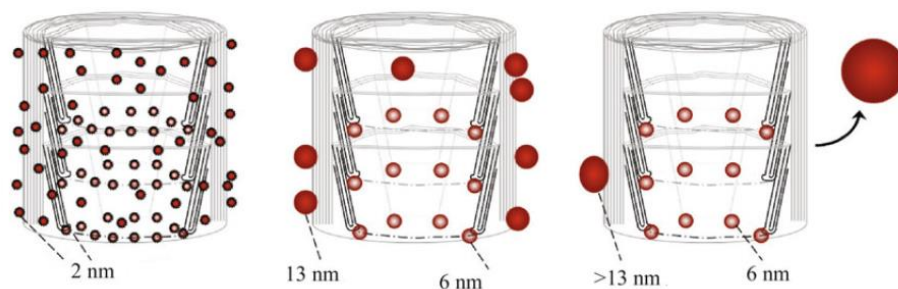


Figure 1.6 : Croissance de Nanoparticules d'or cultivées à l'intérieur de nanotubes de graphène [10].



Figure 1.7 : Encapsulation d'un polymère dans un CNT [10].

L'encapsulation réussie d'aimants à molécule unique dans des nanotubes de carbone, a été rapportée par M. del Carmen Giménez-López et coll. [11] (figure 1.8).

Les opérations d'inclusion de composés dans des nanotubes de carbone, notamment courts, ont également permis d'utiliser ces derniers comme système d'hébergement d'un groupe de molécules qui seraient instables autrement [14]. Ainsi, plusieurs exemples ont été rapportés tels que : l'encapsulation d'amas d'azote, à grande densité énergétique mais peu stables à l'air ambiant, à l'intérieur des CNT. Ainsi que la prédiction que l'encapsulation de la chaîne linéaires de béryllium (qui présentent des propriétés magnétiques fascinantes) dans les CNT permet de faire passer l'état fondamental d'antiferromagnétique à ferromagnétique [14].

Les nanotubes de carbone ont également été étudiés pour leurs propriétés acido-basiques et utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs après leur dopage à l'azote, comme cela est illustré dans la figure 1.9 [12].

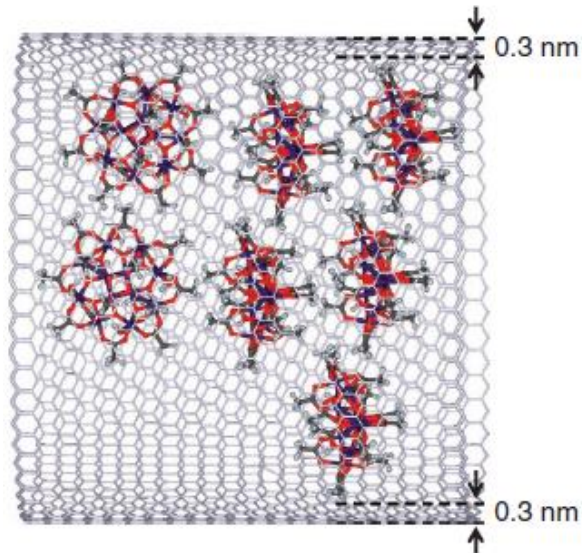


Figure 1.8 : Structure chimique et schéma représentant l'encapsulation de Mn12Ac SMM dans un nanotube de carbone [11].

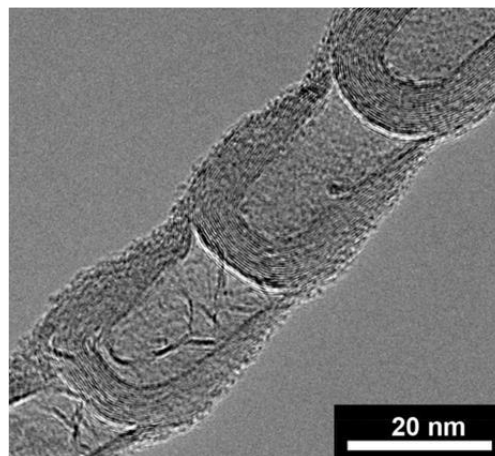


Figure 1.9 : Image TEM des nanotubes de carbone dopés à l'azote montrant la présence d'une structure de bambou périodique le long de l'axe du tube [1].

Les travaux ainsi présentés font partie d'un large éventail d'encapsulation, notamment de molécules uniques, de chaînes atomiques, d'halogénures métalliques et de polymères. Les méthodes d'encapsulation et les qualités chimiques et physiques de nouvelles applications matériaux ainsi obtenus sont cruciales pour le développement futur de nouvelles innovations en nanotechnologie.

Toutes ces avancées nano technologiques ont été permises aussi bien par l'expérimentation que par un travail théorique prospectif. En effet, prédire les propriétés moléculaires, les

Chapitre I : État de l'art.

applications prospectives et éventuellement fournir des informations importantes pour le processus de synthèse basé sur des approches théoriques, est d'un intérêt majeur.

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris notre travail qui concerne l'étude théorique par simulation de l'énergie d'inclusion de molécules de CO, O₂, et N₂, dans des nanotubes de carbone. Nous avons aussi calculé les fréquences de vibrations de CO encapsulés. Cette étude s'intéresse à des formes de nanotubes, aussi bien en zigzag qu'armchair (chaise) de différents diamètres et dimensions. Nous avons utilisé pour cela, des méthodes de la mécanique moléculaire et des méthodes quantiques semi-empiriques. Le chapitre qui suit, présente les méthodes ainsi utilisées. L'essentiel de nos résultats de simulation ainsi que les résultats seront présentés dans le troisième chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Benyounes, A. *Synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote et Leur application catalytique* (thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 2016).
- [2] Haghi, A. K. et Zaikov, G. E. *Advanced nanotube and nanofiber materials*. 1- 21. Editeur Haghi, A. K. et Zaikov, G. E. (2012).
- [3] Bousige, C. *Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nanopeapods de carbone*. Thèse de doctorat, Université Paris XI. (2012).
- [4] Robinson, J. T. et coll. *Chemically Modified Graphene for Sensing and Nanomechanical Applications*. *NRL Rev.* 87-96 (2009).
- [5] RICAUD M., LAFON D. et ROOS F. *Les nanotubes de carbones : Quels risques, quelles préventions ?* *Hyg.Sécu.Tra.* 43-57 (2008).
- [6] Pacchini, S. *Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence : Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS)*. *Micro et nanotechnologies/Microélectronique* [thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, Toulouse, France]. (2008).
- [7] Khan, I., Saeed, K. et Khan, I. *Nanoparticles : Properties, applications and toxicities*. *Arab. J. Chem.* **12**, 908-931 (2017).
- [8] Peng, H., Li, Q. et Chen, T. *Industrial applications of carbon nanotubes*. 47- 69. Editeur Peng, H., et Li, Q., et Chen, T. (2017).
- [9] Mbitsi, H. *Synthèse de nanotubes de carbone pour l'obtention de vias d'interconnexions électriques et de drains thermiques*. Université d'Orléans. (2010).
- [10] Manzetti, S. *Molecular and crystal assembly inside the carbon nanotube: encapsulation and manufacturing approaches*. *Shanghai University and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1:198–210; DOI 10.1007/s40436-013-0030-5 (2013).
- [11] Giménez-López, M. D. C., Moro, F., La Torre, A., Gómez-García, C. J., Brown P. D., van Slageren, J. et Khlobystov, A. N. *Encapsulation Of Single-Molecule Magnets In Carbon Nanotubes*. *Nature communications*; DOI: 10.1038/ncomms1415. (2011).
- [12] Ogawa, D., Kitaura, R., Saito T., Aoyagi, S., Nishibori, E., Sakata, M., Nakamura, T. et Shinohara, H. *Observation and Characterization of Fragile Organometallic Molecules Encapsulated in Single-Wall Carbon Nanotubes*. *Journal of Nanomaterials*. article 539295; DOI: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/539295/> (2014).
- [13] Takenbu, T., Takano, T., Shiraishi, M., Murakami, Y., Ata, M., Kataura, H., Achiba, Y. et Iwasa, Y. *Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes*. *Nature Materials*, 2, article 015010, 2, 683–688. (2003).
- [14] Battaglia, S. *Electronic Structure and Molecular Dynamics Applications of Carbon Nanotubes*. *Theoretical and/or physical chemistry*, 2018TOU30341. (Université Paul Sabatier - Toulouse III; Università degli studi (Pérouse, Italie)(2018).

Chapitre II :

Notions de modélisation moléculaire.

Chapitre II : Notions de modélisation moléculaire

Ce chapitre est majoritairement inspiré du travail de mémoire de fin d'étude de l'université de Blida, réalisé par Fertas [1].

La modélisation moléculaire est une science qui s'intéresse aux moyens de simuler le comportement des molécules et des systèmes moléculaires [2]. C'est un domaine qui progresse rapidement avec l'avènement des ordinateurs modernes [3].

Cela implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques. Les méthodes les plus courantes sont basées sur la mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou semi-empirique, etc, associées à l'outil informatique, afin de déterminer la représentation graphique de la géométrie d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée.

1. La mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une méthode empirique représentant les atomes par des sphères et les liaisons par des ressorts de différentes forces. Elle a l'avantage d'être moins compliquée, rapide et de pouvoir manipuler plusieurs centaines de milliers d'atomes [4] du fait de la simplification des équations du champ de forces.

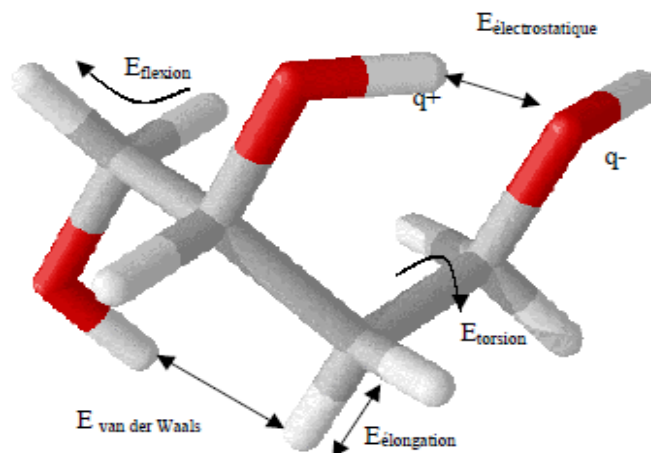


Figure 2.1 : Les déformations en mécanique moléculaire [1].

1.1. Le champ de force

Le champ de force est un ensemble d'expressions analytiques donnant l'énergie potentielle d'une molécule en fonction de paramètres qui sont optimisés pour obtenir le meilleur ajustement des propriétés calculées et expérimentales des molécules telles que la géométrie, les énergies de conformation [4]. Le champ de force inclut les fonctions des énergies d'élongation, de flexion, de torsion, de van der Waals, d'électrostatique et de termes croisés...

Chapitre II: Notions de modélisation moléculaire.

L'expression générale de l'énergie stérique des champs de forces est

$$E_{\text{stérique}} = E_{\text{stretch}} + E_{\text{bending}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{VDW}} + E_{\text{électro}} + \text{termes croisés}$$

Avec :

$E_{\text{stretching}}$: L'énergie de déformation "stretching" ou d'élongation, elle représente l'énergie nécessaire pour étirer ou comprimer une liaison entre deux atomes [5].

E_{bending} : L'énergie de déformation "bending" ou de flexion, elle est fonction de l'angle θ formé entre trois atomes par rapport à la valeur à l'équilibre θ_0 et à la constante de force de

flexion: $E_{\text{bending}} = \sum_{i=1}^n k_{\theta_i} (\theta_i - \theta_{i0})^2$ où θ_i est la valeur de l'angle instantanée, θ_{i0} est la valeur de

l'angle à l'équilibre et k_{θ_i} est la constante de force associée.

E_{torsion} : L'énergie de torsion est l'énergie qui correspond à la rotation d'une liaison selon l'angle dièdre ϕ formé par quatre atomes.

E termes croisé : L'énergie des termes croisés est l'énergie d'un terme rajouté qui correspond à l'énergie de l'angle dièdre impropre qui permet de décrire les déformations hors du plan de certains atomes qui ne peuvent pas être décrits par les angles dièdres classiques, elle permet d'introduire les couplages entre les trois premiers termes, désignée aussi sous le nom de stretching-bending, torsion-stretching, bending-bending.

E_{VDW} : L'énergie d'interaction de van der Waals, correspond à l'interaction entre deux atomes non liés. Elle est répulsive à très courte distance et attractive à l'infini. La plus connue des fonctions de potentiel de type van der Waals est la fonction de Lennard-Jones :

$E_{\text{VDW}} = 4\varepsilon \left[\left(r_0/r_{ij} \right)^{12} - \left(r_0/r_{ij} \right)^6 \right]$ où r_{ij} est la distance entre les deux atomes non liés i et j , r_{ij}^0

est la distance à laquelle l'énergie de van der Waals est nulle et ε : le paramètre de Lennard-Jones qui représente la profondeur du puits de potentiel. Le terme en $1/r^{12}$ (positif) traduit une force répulsive entre deux atomes, soit le recouvrement des nuages électroniques à courte distance. Le second terme en $1/r^6$ (négatif) correspond à l'attraction à longue distance.

$E_{\text{électro}}$: L'énergie électrostatique représente les interactions coulombiennes entre différents centres de force d'une même molécule ou de deux molécules, elle est calculée par la loi de

Coulomb : $E_{\text{électro}} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}$. q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j , ε est la

constante diélectrique du milieu et r_{ij} est la distance entre les atomes i et j .

Les champs de force les plus répandus et cités dans la littérature sont :

- AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) optimisé pour les protéines et acides nucléiques [6].
- CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics), optimisé pour les systèmes biomoléculaires : Protéines, acides nucléiques, lipides et glucides [7].
- CVFF (Consistent Valence Force Field), utilisé pour les molécules organiques [8].
- ECEPP (Empirical Conformational Energy Program for Peptides) utilisé pour les peptides, les protéines et les molécules organiques [9].

Chapitre II: Notions de modélisation moléculaire.

- MM2, MM3 et MM4, optimisés pour les molécules organiques de petite taille [10].
- Sybyl (Tripos) : molécules organiques et bio-organiques [11].
- UFF (Universal Force Field) est un champ de force construit en vue de reproduire n'importe quelle combinaison d'atomes du tableau périodique [12].
- MMFF94 est développé par les laboratoires de recherches Merck basé sur le champ de force MM3. Il est utilisé pour les petites molécules organiques et les protéines [13].

1.2. Approche de minimisation

D'après Gunt, T [4] " la minimisation de l'énergie en mécanique moléculaire implique des calculs itératifs successifs où une conformation initiale est soumise à une optimisation complète de la géométrie. Tous les paramètres définissant la géométrie du système sont modifiés par petits incréments jusqu'à ce que l'énergie structurale globale atteigne un minimum local. Le minimum local, cependant, peut ne pas être le minimum global" (figure 2.2).

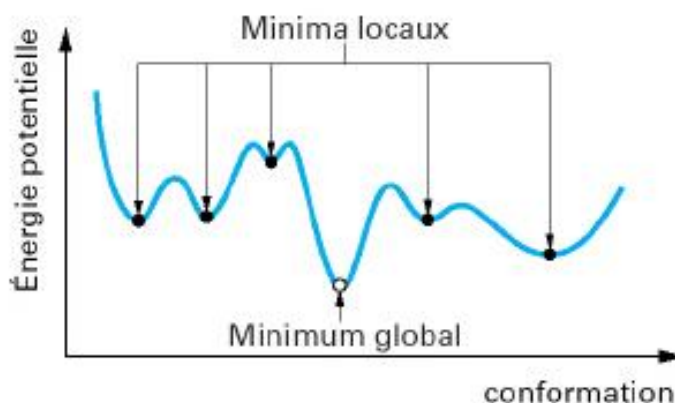


Figure 2.2 : Energie potentielle en fonction de la conformation à la recherche du minimum global [14].

2. La mécanique quantique

La mécanique quantique est le fruit des travaux accomplis depuis le début du vingtième siècle par Planck, Einstein, Bohr, De Broglie, Schrödinger. Elle s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger décrivant les interactions électroniques à l'intérieur d'une structure moléculaire. Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde Ψ . Celle-ci n'a pas de signification physique en tant que telle, mais son carré caractérise la probabilité de trouver un électron dans un volume donné.

Selon les approximations, introduites dans la résolution de l'équation de Schrödinger, on obtient différentes méthodes.

Les principales variantes sont :

- La méthode de Hückel, c'est la plus simple des méthodes. Elle ne prend en compte que les électrons π et utilise des approximations assez draconiennes. Malgré cela, elle permet d'interpréter une grande part de la réactivité chimique [15].

Chapitre II: Notions de modélisation moléculaire.

- Les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT). Ces méthodes utilisent une expression de l'énergie électronique en fonction de la densité électronique, elle-même fonction de la position de l'électron. L'énergie est donc une fonction de fonction [15].
- Les méthodes de champ auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF). Ces méthodes prennent en compte tous les électrons et reposent sur des calculs plus élaborés que la méthode de Hückel.

On distingue deux types de méthodes SCF, suivant la manière dont les termes d'énergie électroniques sont calculés :

- Les méthodes ab-initio considèrent l'intégralité des électrons mis en jeu par chaque atome et calculent explicitement tous les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. Avec ces méthodes toutes les intégrales sont évaluées ce qui les limite aux petits systèmes. Les méthodes ab-initio donnent une information rigoureuse et de haute qualité sur les propriétés de la molécule.
- Les méthodes semi-empiriques sont issues du principe ab-initio, elles considèrent uniquement les électrons de la couche de valence de chaque atome et négligent certaines intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles. Ces erreurs causées par ces approximations sont compensées par l'incorporation de données expérimentales [16].

On distingue plusieurs variantes aux méthodes semi-empiriques :

- Méthode CNDO/2 (Complete Neglecting of DifferentialOverlap / version 2);
- Méthode INDO (IntermediateNeglecting of differentialOverlap);
- Méthode NDDO (Neglect of DiatomicDifferentialOverlap);
- MéthodeMINDO/3 (Modified INDO, version 3);
- Méthode MNDO (ModifiedNeglect of DiatomicDifferentialOverlap);
- Méthode AM1 (Austin Model 1);
- Méthode PM3 (Parametric Method 3);

Chapitre II: Notions de modélisation moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] Fertas. Mémoire de fin d'étude. *Univeristé de Blida* (2015).
- [2] Leach, A. R. *Molecular modelling principles and applications* 1. Editeur Leach, A. R. 2ndEd. (2001).
- [3] Pimentel, A. S et coll. Molecular Modelling: Advancements and Applications. *J. Chem.***2013**, 1-2 (2013).
- [4] Cohen, N. C. Guidebook on molecular modelling in drug design. 72-75 Editeur Cohen, N. C. 1st Ed. (1996).
- [5] Shattuk, W.T. Molecular mechanics tutorial. *Colby collegedepartement of chemistry*. 4-5 (2008).
- [6] Sprenger, K. G. et coll. The General AMBER Force Field (GAFF) Can Accurately Predict Thermodynamic and Transport Properties of Many Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B.* (2015).
- [7] <https://www.charmm.org/>. Consulté le 25/09/2020.
- [8] Lange, J. et coll. Molecular Dynamic Simulation of Oxaliplatin Diffusion in Poly (lacticacid-co-glycolicacid). Part A: Parameterization and Validation of the Force-Field CVFF. *Macromol. Theory. Simul.* **25**, 45–62 (2015).
- [9] Arnautova, Y. A. et coll. A New Force Field (ECEPP-05) for Peptides, Proteins, and Organic Molecules. *J. Phys. Chem. B.***110**, 5025-5044 (2006).
- [10] Alligner, N. L. et coll. An Improved Force Field (MM4) for Saturated Hydrocarbons. *J. Comput. Chem.***17**, 642-668 (1996).
- [11] Boyd, D. B. etConer, R. D. Stochastic approach to force field evaluations: conformational analysis of raloxifene, a potential new therapeutic agent for post-menopausal osteoporosis. *J. Molec.Stru: THEOCHEM.***368**, 7-15 (1996).
- [12] Rappé, A. K. et coll. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024-10035 (1992).
- [13] Estácio, S. P. Et coll. Use of Classic Force Field Mmff94 for Conformational. *Inter. J. Rec. Res. Rev.***11**, 13-19 (2018).
- [14] Schurhammer, R. et Varnek, A. Introduction à la Modélisation Moléculaire. *LC Chimie – ULP Strasbourg*. Consulté le 24/09/2020.
- [15] Debord, J. Modélisation moléculaire. *Univ de Limoges*. Consulté 15/09/2020.
- [16] Clifford, D., Gernot, F., Kwang, K. et Gustavo, S. Theory and Applications of Computational Chemistry. 559-560. Editeur Clifford, D., Gernot, F., Kwang, K. et Gustavo, S. 1st Ed (2005).

Chapitre III :

**Etude comparative des
énergies d'inclusion de CO,
N₂ et O₂ dans des nanotubes
de carbones**

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

Chapitre 3 : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones

Les nanotubes de carbones sont, à ce jour, d'une importance prouvée [1]. De nombreuses voies de recherche sont suivies pour optimiser et exploiter davantage leurs propriétés dont la modification de ces composites de différentes méthodes. Dans ce travail, nous avons choisi d'encapsuler des petites molécules dans des CNT en formant des complexes d'association (host-guest).

1. Structures des nanotubes de carbones

Nous avons choisi des nanotubes de carbones (CNT) de type zigzag avec les paramètres de chiralité suivantes : m fixé à 0, n allant de 8 à 12, la longueur étant fixée à $l=2$ unités périodiques. Les CNT nécessaires à notre travail ont été construits en utilisant le logiciel libre Avogadro qui dispose de différentes fonctionnalités et outils de simulation [2]. Nous avons dessiné ces nanotubes selon leur type zigzag Z et leurs paramètres n , m et l : Z802, Z902, Z1002, Z1102 et Z1202.

Par la suite, nous avons centré ces CNT de façon à faire coïncider leur centre avec celui du trièdre x , y et z . Nous les avons ensuite optimisés avec le champ de force MMFF94.

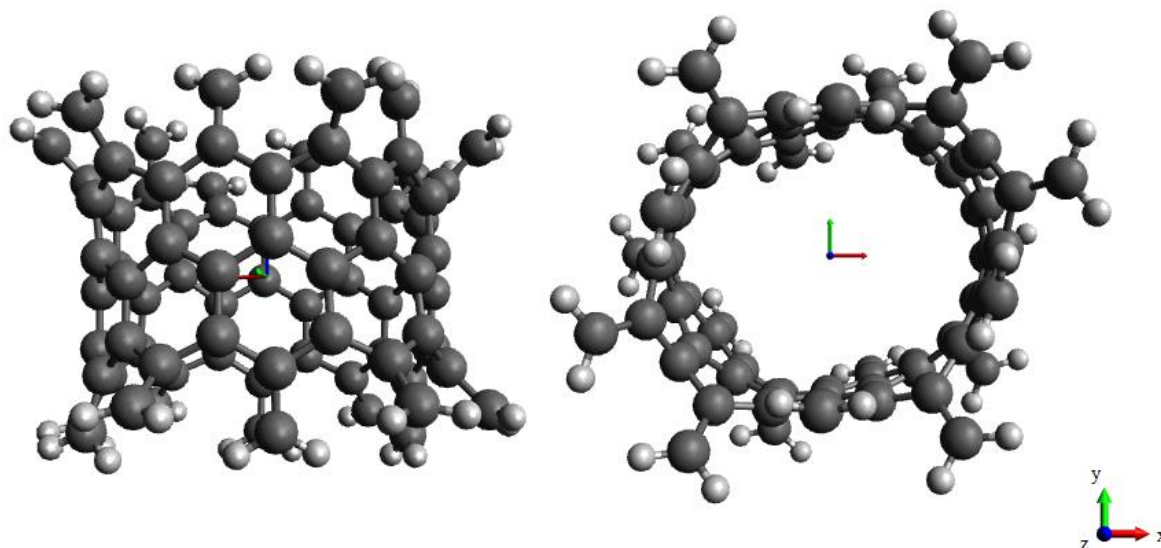


Figure 3.1 : Structure du CNT Z902 centrée après optimisation avec MMFF94 : vues de haut et de face.

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

2. Structure des complexes d'inclusion

Nous introduisons au centre des CNT optimisés, les petites molécules CO, N₂, O₂ ou deux molécules de CO selon l'objectif recherché au fur et à mesure, de manière à obtenir des complexes d'inclusion dont l'une des structures est montrée sur la figure 3.2.

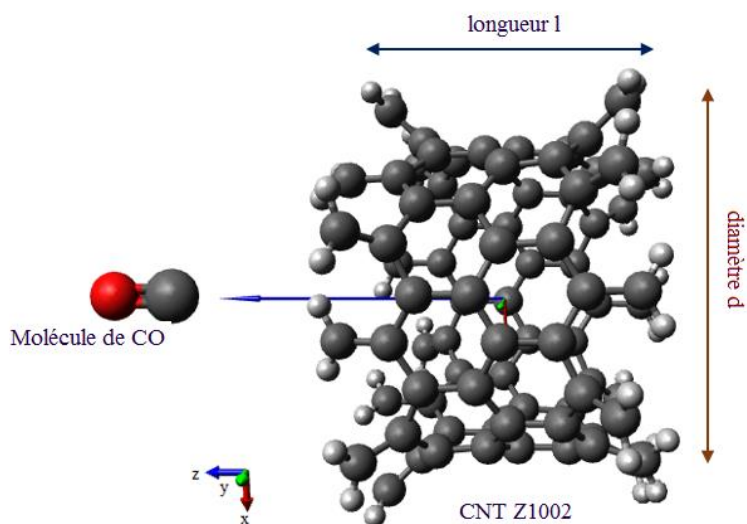


Figure 3.2: Structure longitudinale de l'inclusion de la molécule de CO dans Z1002.

3. Etude avec la mécanique moléculaire

La taille relativement grande du système moléculaire, CNT + molécule diatomique, nous a amené à faire une étude préliminaire avec les méthodes de la mécanique moléculaire. Nous nous sommes intéressés à la détermination des énergies de stabilité des complexes d'association ou d'interaction. Un des objectifs est de chercher si le CNT possède une sélectivité spécifique pour une des molécules, ceci dans la perspective d'une application dans la séparation des gaz.

3.1. Les complexes d'inclusion

Afin d'inclure les petites molécules dans les CNT préalablement construits, nous avons commencé par construire, séparément, trois molécules diatomiques : diazote (N₂), dioxygène (O₂) et le monoxyde de carbone (CO). Les molécules du diazote et dioxygène sont centrées, sur l'axe z de façon symétrique par rapport au centre. Dans le cas du monoxyde de carbone, qui est hétéro nucléaire, il est placé sur l'axe z mais avec l'atome du carbone au centre des axes. Les distances entre les deux atomes des molécules N₂, O₂ et CO sont, respectivement : 1.092, 1.100 et 1.057 Å. Ces trois petites molécules ont été optimisées au niveau DFT/B3LYP/6-31G* en utilisant le logiciel Spartan de la société Wavefunction [3].

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

3.2. Inclusion des petites molécules de CO, N₂, O₂ dans Z1002 et Z1202

Nous incluons chacune des petites molécules N₂, O₂ et CO dans les CNT Z1002 et Z1202, nous avons au préalable fixé les coordonnées x et y des molécules diatomiques. Nous optimisons à nouveau ces nouvelles structures avec le champ de force MMFF94. Dans le but de chercher la position la plus stable de chaque petite molécule à l'intérieur du nanotube où l'énergie du complexe sera à son niveau le plus bas, nous déplaçons d'un demi-angström chacune des petites molécules de sa position centrée initiale selon l'axe z du nanotube dans lequel elle se trouve et dans les deux directions de l'axe, entre z=+3 et z=-3 par pas de 0.5 Å, l'énergie du complexe d'inclusion est calculée à chaque pas. L'énergie d'inclusion ou de stabilité notée E_i est calculée à partir des énergies à l'état fondamental (notée E_f) des CNT et celles des petites molécules libres par la relation :

$$E_i = E_{f \text{ complexe d'inclusion}} - (E_{f \text{ CNT}} + E_{f \text{ molécule diatomique}}).$$

Les résultats des énergies d'inclusion de chacune des molécules CO, N₂ et O₂ sont résumés, respectivement, dans les tableaux 1, 2 et 3 et représentés dans des graphes en fonction de la distance (D) par rapport à l'origine de l'axe z (figures 3.1, 3.2, 3.3).

Dans le cas des deux CNT : les courbes obtenues à partir des énergies d'inclusion en fonction de la distance D sont de forme parabolique. Nous remarquons que les énergies E_i sont négatives le long du nanotube indiquant que l'introduction des molécules est favorisée et stabilisante pour le nanotube. Nous notons, un minimum d'énergie au niveau du centre des CNT indiquant la structure la plus stable du complexe formé. Nous constatons dans le cas des complexes de Z1002 que l'énergie d'inclusion de la structure stable est plus petite que celle du Z1202, nous en déduisons qu'il y a un gain de stabilité plus important dans le cas du CNT Z1002 que dans Z1202.

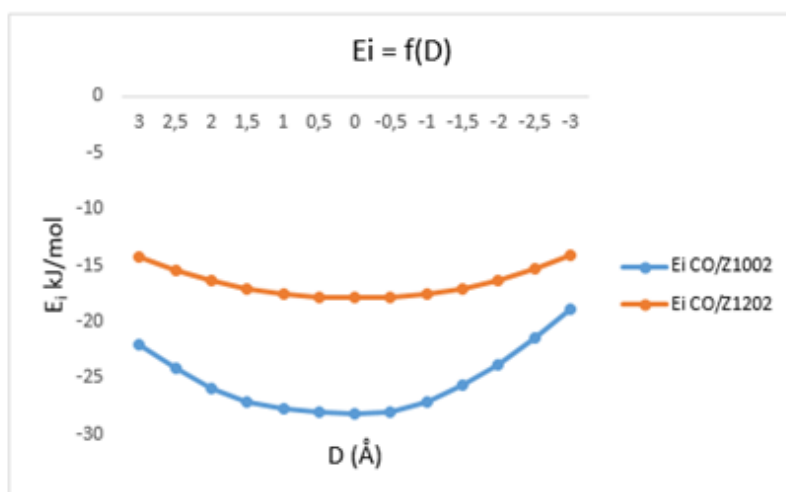


Tableau 3.1: Energies d'inclusion de CO dans Z1002 et Z1202

D(Å).	E _i CO dans Z1002 (kJ/mol).	E _i CO dans Z1202 (kJ/mol).
3	-22,05	-14,27
2,5	-24,12	-15,45
2	-25,87	-16,37
1,5	-27,07	-17,04
1	-27,7	-17,5
0,5	-28,01	-17,76
0	-28,16	-17,85
-0,5	-27,96	-17,79
-1	-27,13	-17,54
-1,5	-25,67	-17,06
-2	-23,75	-16,34
-2,5	-21,47	-15,35
-3	-18,9	-14,12

Figure 3.3: Les énergies d'inclusion de la molécule CO dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

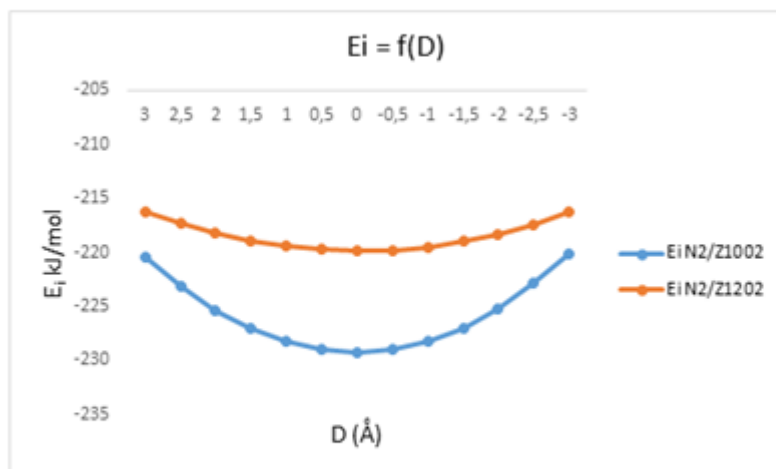


Tableau 3.2: Energies d'inclusion de N₂ dans Z1002 et Z1202

D(Å).	E _i N ₂ dans Z1002 (kJ/mol).	E _i N ₂ dans Z1202 (kJ/mol).
3	-220,445	-216,175
2,5	-223,155	-217,315
2	-225,445	-218,245
1,5	-227,085	-218,955
1	-228,225	-219,445
0,5	-228,965	-219,745
0	-229,235	-219,855
-0,5	-228,955	-219,765
-1	-228,195	-219,485
-1,5	-227,015	-219,005
-2	-225,295	-218,305
-2,5	-222,895	-217,385
-3	-220,075	-216,255

Figure 3.4 : Les énergies d'inclusion de la molécule N₂ dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.

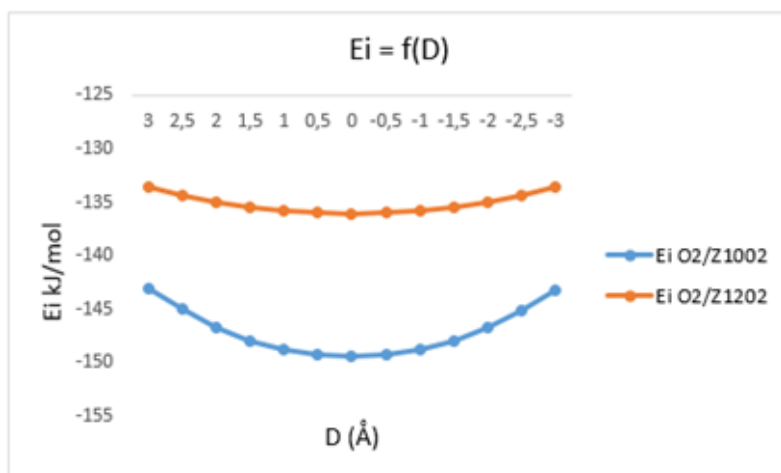


Tableau 3.3: Energies d'inclusion de O₂ dans Z1002 et Z1202

D(Å).	E _i O ₂ dans Z1002 (kJ/mol).	E _i O ₂ dans Z1202 (kJ/mol).
3	-143,048	-133,498
2,5	-145,018	-134,298
2	-146,678	-134,948
1,5	-147,908	-135,448
1	-148,758	-135,798
0,5	-149,278	-136,008
0	-149,458	-136,078
-0,5	-149,298	-136,018
-1	-148,808	-135,818
-1,5	-147,988	-135,478
-2	-146,778	-134,988
-2,5	-145,138	-134,348
-3	-143,168	-133,548

Figure 3.5 : Les énergies d'inclusion de la molécule O₂ dans Z1002 et Z1202 en fonction de la position D.

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

Il est intéressant de noter que les énergies de stabilisation des molécules neutres sont nettement plus altérées que celle de la molécule CO. Cela confirme le fait que la force motrice est essentiellement celle de van der Waals.

Nous nous sommes aussi intéressés au cas de l'inclusion de deux molécules de CO dans un CNT afin de voir s'il y a un effet de synergie ou simplement un effet additif.

Dans le centre du CNT, nous avons juxtaposé deux molécules de CO sur l'axe z de part et d'autre du centre, de telle manière que les deux molécules de CO soient disposées de trois façons différentes : CO-CO, CO-OC et OC-CO. Dans ces trois cas, les molécules de CO sont fixées selon les coordonnées sur les axes x et y avec une distance séparant les deux atomes les plus proches, dans les trois cas, de 2Å. Les géométries sont ensuite optimisées avec le champ de force MMFF94 et les distances entre les deux molécules de CO mesurées et ses résultats résumés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4: Distances séparant les deux molécules de CO incluses dans les CNT Z1002 selon la position des atomes de CO.

Molécules.	CO-CO dans Z1002	CO-OC dans Z1002	OC-CO dans Z1002
Distances séparant les deux CO (Å).	3.452	3.025	3.841

Nous remarquons que la distance la plus courte correspond au cas où les deux atomes d'oxygène se retrouvent l'un face à l'autre (CO-OC), vient après cela, la distance dans le cas des hétéroatomes de carbone et oxygène en face à face (CO-CO) et enfin, la distance entre les deux atomes de carbones l'un face à l'autre (OC-CO). Cela est en accord avec le fait que les atomes d'oxygènes portent la charge négative la plus faible d'où une répulsion plus faible.

3.3. Energie de van der Waals et potentiel électrostatique

Nous avons, à l'aide du logiciel Avogadro, calculé les énergies d'interaction de van der Waals et l'énergie du potentiel électrostatique, pour chacun des complexes d'inclusions de la molécule de CO dans les deux CNT étudiés, à savoir : Z1002 et Z1202, et également pour les complexes d'inclusion de deux molécules de CO avec les trois configurations (CO-CO, OC-CO et CO-OC) dans le CNT Z1002. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.5.

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

Pour calculer le diamètre des CNT étudiés nous avons calculé leurs rayons avec la relation suivante [3.4] :

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a_{c-c} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

Où :

r : le rayon du CNT. a_{c-c} : la longueur de la liaison C-C dans le CNT (Å).

(n,m) : indice d'Hamada.

Tableau 3.5: Énergies d'interaction de van der Waals et potentiels électrostatiques.

Molécules	E à l'état fondamental	E d'inclusion	Diamètre °A	E électrostatique	E VDW
Z802	2314,73	/	6.59	22,04	580,04
CO Z802	2302,15	-12.52	/	23,36	566,05
Z902	2515,74	/	7.46	19,29	668,14
COZ 902	2485,66	-30.08	/	16,41	652,51
Z1002	2709,94	/	8.30	17,18	751,46
CO Z1002	2681,78	-28.16	/	15,87	729,07
CO-CO Z1002	2664,67	-45.27	/	15,22	714,26
CO-OC Z1002	2665,05	-44.89	/	16,73	713,60
OC-CO Z1002	2664,11	-45.83	/	14,41	714,04
Z1102	2920,29	/	9.11	16,53	833,08

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

COZ 1102	2897,1	-23.19	/	16,44	810,69
Z 1202	3117,27	/	9.96	16,67	914,64
COZ 1202	3099,37	-17.9	/	16,62	897,61

Sur le tableau 3.5, nous remarquons que l'inclusion d'une molécule de CO dans tous les CNT étudiés stabilise la géométrie de ce dernier. En effet, nous notons également que lors de l'inclusion d'une deuxième molécule de CO dans le CNT Z1002 de trois façons différentes (CO-CO, CO-OC, OC-CO), que les structures des trois complexes d'inclusion de deux molécules de CO dans Z1002 sont plus stables que le CNT Z1002 libre. Ils sont, également, plus stables que les complexes d'inclusion d'une seule molécule de CO dans Z1002. Nous pouvons donc dire qu'il existe bien un effet additif lors de l'inclusion de deux molécules de CO dans les CNT Z1002.

En représentant les énergies d'inclusion des molécules de CO dans les différents CNT en fonction des diamètres, nous obtenons une courbe parabolique (figure 3.6).

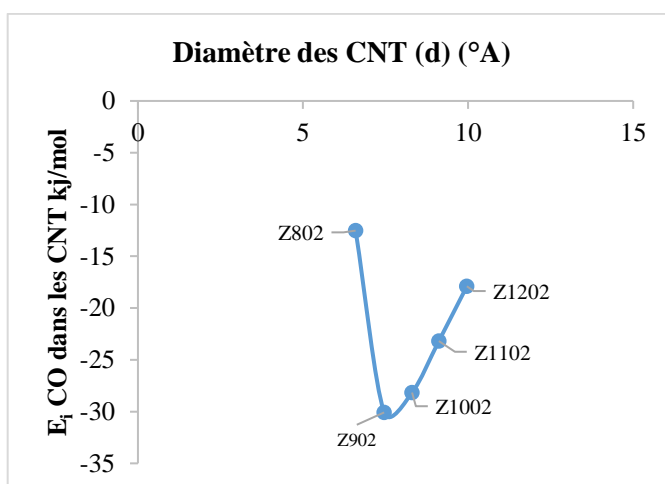


Figure 3.6: Énergie d'inclusion d'une molécule de CO dans les différents CNT en fonction des diamètres de ces derniers.

Nous constatons que le minimum de la courbe correspond au diamètre du CNT Z902. Cela signifie que parmi toutes les inclusions de la molécule de CO dans les différents CNT, c'est avec le Z902 que nous obtenons le complexe d'inclusion d'une molécule de CO le plus stable. Nous observons après l'inclusion d'une molécule de CO dans le CNT Z802 et après l'optimisation de la géométrie, que la molécule se positionne sur la périphérie du CNT de telle façon à ce que l'atome d'oxygène se dirige vers le centre du CNT et l'atome de carbone vers l'extérieur du CNT (figure 3.7). L'optimisation de la géométrie du complexe, donne une

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

énergie d'inclusion négative. Nous en concluons que le complexe formé est stable et que le diamètre du CNT Z802 ne permet pas la pénétration de l'atome de carbone au sein de la molécule.

Suite à l'obtention de ces résultats, nous avons introduit une molécule d'oxygène au centre du CNT Z802 et nous avons optimisé la géométrie du complexe. Après optimisation, la molécule d'oxygène reste bien au centre du CNT Z802 (figure 3.8). Nous déduisons de ce fait, qu'il y a un effet de sélectivité du CNT Z802 vis-à-vis de la molécule d'oxygène. Cette propriété peut contribuer dans une éventuelle utilisation dans la séparation des gaz.

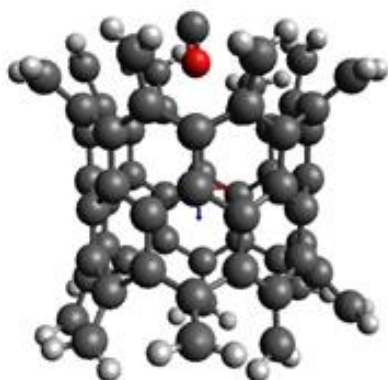


Figure 3.7 : Inclusion d'une molécule de CO dans le CNT Z802.

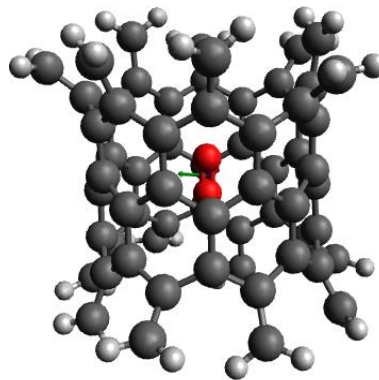


Figure 3.8 : Encapsulation d'une molécule de O₂ dans le CNT Z802.

Nous remarquons que pour toutes les structures étudiées (tableau 3.5), les énergies du potentiel électrostatique sont très faibles comparées aux énergies d'interaction de van der Waals. En effet, le potentiel électrostatique ne représente dans certains cas que **0.57%** de l'énergie globale de la structure (cas du complexe de l'inclusion de deux molécules de CO (configuration : CO-CO) dans le CNT Z1002), tandis que l'énergie de van der Waals peut représenter jusqu'à **27.36 %** de l'énergie globale de la structure (cas de l'inclusion d'une seule molécule de CO dans le CNT Z1002). Ainsi, nous constatons que l'énergie de van der Waals constitue la force motrice de la formation des complexes d'inclusion. Elle est donc la responsable majeure des interactions entre les molécules hôtes et les molécules invitées dans ces complexes d'inclusion.

4. Etude du complexe d'inclusion, CNT + CO, à l'aide d'une méthode quantique semi-empirique PM3

Dans le but d'étudier une éventuelle influence de la présence du monoxyde de carbone dans les différents CNT sur son nombre d'onde de vibration dans l'infrarouge, nous avons fait appel à la méthode semi-empirique PM3.

Les structures stables des inclusions des molécules de CO dans les centres des CNT sont enregistrées sous le format "mol2" pour pouvoir être exploitées avec le logiciel Spartan qui permet à la fois de faire les calculs et de simuler les molécules sur une interface graphique [4]. En utilisant la méthode de la PM3, les structures ont été optimisées à nouveau. Nous avons déterminé les spectres de vibration IR des complexes d'inclusion de la molécule de CO libre

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

et dans les CNT, leurs intensités ainsi que leurs moments dipolaires. Les résultats du nombre d'onde de vibration sont donnés en cm⁻¹, le moment dipolaire est donné en Debye.

Tableau 3.6: Fréquences de vibration calculées au niveau PM3 de CO libre et encapsulé.

Molécules.	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité.	Moment dipolaire (Debye).
CO Z902	2314	257.35	0.53
CO Z1002	2307	6.27	0.09
CO Z1102	2306	8.63	0.02
CO Z1202	2306	7.31	0.27
CO-CO Z1002	2291	75.07	0.97
	2319	106.55	
CO-OC Z1002	2317	182.07	1.00
	23119	2.06	
OC-CO Z1002	2290	176.14	0.86
	2292	0.08	
CO	2306	215.94	0.18

Les données de ce tableau montrent que dans le cas de l'inclusion d'une seule molécule de CO dans les différents CNT, le nombre d'onde de vibration est pratiquement égal à celui de la molécule de CO libre (2306 cm⁻¹). Toutefois, nous remarquons que l'intensité dans le cas de

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

Z902 est nettement plus élevée, environ 50 fois plus forte, cela est probablement due à une plus grande interaction de CO avec le CNT qui possède le diamètre le plus faible de la série. Quant à l'inclusion des deux molécules de CO dans le nanotube Z1002, nous remarquons que les nombres d'onde vibrationnels sont du même ordre de grandeur. Notons, toutefois, la présence de deux modes de vibration dans le cas du complexe CO-CO/Z1002, conformément au fait que le système ne possède pas de centre de symétrie.

Les études des complexes d'inclusion par les méthodes de la modélisation moléculaire, nous permettent de conclure que les complexes d'inclusion peuvent donner des structures stables par la présence de molécules au centre du CNT. Cette stabilité est majoritairement due aux forces de van der Waals quand le diamètre du CNT est suffisamment grand pour laisser pénétrer les molécules invitées.

D'autre part, la fréquence de vibration, dans le cas d'inclusion des molécules de CO est légèrement influencée par l'encapsulation de celles-ci dans le nanotube. Nous notons toutefois une nette augmentation de l'intensité dans le cas de nanotube Z902 qui présente une forte interaction avec CO du fait de son petit diamètre.

Chapitre III : Etude comparative des énergies d'inclusion de CO, N₂ et O₂ dans des nanotubes de carbones.

Références bibliographiques

- [1] Pacchini, S. Etude des potentialités des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence: *Application à l'élaboration de matériaux nanocomposites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS). Micro et nanotechnologies/Microélectronique* [thèse de doctorat, Université PaulSabatier, ToulouseIII, Toulouse, France]. (2008).
- [2] Hanwell, M. D. et coll. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminformatics*, **4** (2012).
- [3] Cours de Physique des Solides : Les Nanotubes de Carbone. Carbone 1.7 angström et oxygène 1.52 angström c un rayon. https://fr.wikipedia.org/wiki/Rayon_de_van_der_Waals.
- [4] <https://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Francois.Anceau/Phy569/Phy%20569B/Amphi/CoursNTC1.pdf>. Consulté le 03/10/2020.
- [5] Hehre, W. et Ohlinger, S. The Spartan'10 Tutorial and User's Guide. www.wauvefun.com.

Conclusion générale

Ce travail d'étude de l'inclusion de différentes petites molécules (CO, O₂ et N₂), dans des nanotubes de carbone (CNT), a reposé sur l'utilisation de la mécanique moléculaire et de la mécanique quantique ; ces méthodes de modélisation moléculaire nous ont permis, grâce à des logiciels appropriés, de conclure que les complexes d'inclusion concernés peuvent donner des structures stables par la présence des molécules étudiées, au centre du CNT concerné. Cette stabilité est majoritairement obtenue par les énergies de van der Waals quand le diamètre du CNT est suffisamment grand pour laisser pénétrer les molécules invitées.

D'autre part, Le nombre d'onde vibrationnelle, dans le cas d'inclusion des molécules de CO, est légèrement influencé par l'encapsulation de celles-ci dans le nanotube et l'intensité des ondes de vibration varie dans le même sens que le moment dipolaire du complexe.

De manière plus générale, cette étude théorique de différents complexes d'inclusion de molécules de CO, O₂ et N₂ dans des CNT, nous permet de constater qu'il est possible d'observer des discriminations qui justifieraient ainsi la poursuite du travail, y compris sous l'angle expérimental ; travail qui s'inscrirait dans l'exploitation de ces résultats dans le domaine des sondes et filtres pour les gaz qui ont fait l'objet du présent travail ; en effet, une approche théorique telle que la nôtre, permettant de prédire des propriétés de complexes d'inclusion tels que ceux étudiés ici, par exemple, permet de fournir utiles à la conception des applications liés aux gaz, évoquées précédemment.