

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

M^{elle} MERZOUUD Lynda

Thème

Stockage de l'Hydrogène Moléculaire dans les Fullerènes

Soutenu le 26/ 09 / 2013 devant le jury composé de :

M ^r	TIGRINE Rachid	Professeur	Président
M ^r	SAAL Amar	Maitre de Conférences-UMMTO	Rapporteur
M ^{me}	BOUAZIZ Souhila	Maitre de Conférences-UMMTO	Examinatrice
M ^{me}	GUECHTOULI Nabila	Maitre de Conférences-UMMTO	Examinatrice

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par

M^{elle} MERZOUUD Lynda

Thème

Stockage de l'Hydrogène Moléculaire dans les Fullerènes

Soutenu le 26/ 09 / 2013 devant le jury composé de :

M ^r	TIGRINE Rachid	Professeur	Président
M ^r	SAAL Amar	Maitre de Conférences-UMMTO	Rapporteur
M ^{me}	BOUAZIZ Souhila	Maitre de Conférences-UMMTO	Examinatrice
M ^{me}	GUECHTOULI Nabila	Maitre de Conférences-UMMTO	Examinatrice

Je dédie mon travail au temps qui m'a vu grandir avec ceux que j'aime.

C'est de leur amour qu'est né ce modeste travail -s-

A mes parents, mes frères et sœur

A mon chère neveu Mayas

A ma grand-mère

A mes ami(e)s

Remerciements

Le temps passe plus vite que l'on imagine, et me voilà presque à la fin de mon parcours de master. Ce temps que j'ai passé au sein du laboratoire de chimie informatique fut pour moi une expérience d'une valeur immense tant du point de vue scientifique qu'humain, en m'apprenant davantage sur les différentes techniques de la modélisation moléculaire, ainsi que de véritables leçons d'amitié, de soutiens et de respects.

Mes remerciements les plus profonds vont à mon promoteur, Monsieur SAAL Amar, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour m'avoir confié ce travail sachant que je n'ai aucune connaissance en chimie théorique, pour son soutien et son aide tout au long du projet. Il a fait preuve de patience, de disponibilité, d'écoute et de confiance, pour cela je lui exprime mon plus profond respect. Je tiens également à le remercier pour le temps qu'il a consacré pour le bon déroulement de ce mémoire que ce soit au début de mon initiation au monde de la chimie théorique, ou à la fin pour la rédaction et la correction : « Merci beaucoup M^r Saal, sachant que je ne pourrai jamais vous remercier assez !? ».

Bien évidemment, l'étape finale de ces années de travail ne pourra être complétée que suite à l'avis des membres de jury. Je tiens à remercier M^r TIGRINE Rachid, Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{me} BOUAZIZ Souhila, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté de faire parti de ce jury et d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M^{me} GUECHTOULI Nabila, Maître de Conférences à l'UMMTO, pour avoir accepté de faire parti de ce jury et d'examiner ce travail.

J'exprime mon profond respect à M^r MOUSSAOUI Ramdane, Chef de département de Chimie, et je le remercie pour sa gentillesse et son sourire au quotidien.

Je remercie tout le personnel du laboratoire « Hassen, Ghnima, Scoura, Nouara » pour leur aide, leur gentillesse et leur sourire au quotidien. Je ne peux pas oublier la gentillesse de ce fameux M^r BELHADJ, enseignant au Département de Mathématiques, que je remercie vivement pour sa bonne humeur, son soutien, ses discussions enrichissantes et surtout pour son code binaire!

Je tiens à remercier M^r SADI Achour pour les discussions scientifiques enrichissantes et sa compagnie agréable ainsi que pour son aide précieuse sur les questions théorique.

Je ne saurai oublier de remercier tous mes amis Djamel, Mohamed, Liza, Samia, M^{ed} Achour, Yacine, Zakia, Fatiha, Nadia pour leur soutien, leur bonne humeur et leur compagnie durant mes années d'études. Je souhaite du courage et une bonne continuation à Naima pour la fin de son mémoire, et j'espère de tout cœur qu'elle continue le doctorat. Je remercie particulièrement Sofiane pour toutes les discussions littéraires et surtout pour ses poèmes qui m'ont accompagné ces trois dernières années : « J'attends ton recueil avec impatience ». A l'adorable Saloua je dirai simplement « Merci d'être là pour moi »

Mes derniers remerciements et non les moindres vont à mes parents et à mes frères pour leurs encouragements depuis le commencement et surtout Dalila et Sofiane pour leur soutien et leurs implications, mon petit frère Mounir pour son inquiétude et pour m'avoir taquiné quelques fois ainsi que Hakim et Lyes. Enfin, je dois souligner le fait que ce mémoire n'aurait pas vu le jour sans leur soutien moral et leur encouragement pendant toutes ces années d'études. Je ne pourrai jamais les remercier assez mais : « merci d'être là pour moi tous les jours et j'espère vous rendre éternellement fiers de moi »

Et pour finir, je présente d'avance mes excuses à ceux dont j'aurais oublié de citer les noms : ma mémoire peut me trahir comme d'habitude, mais ceci ne change rien à la considération que j'ai et que j'aurai toujours pour chacun de vous. Ainsi, je laisse un petit mot à ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à rendre mes journées plus agréables.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les Matériaux de stockage	
1. Introduction	4
2. Le carbone et ses formes allotropiques	8
2-1-La découverte des fullerènes	9
2-2- Les caractéristiques structurales des fullerènes	11
2-3-Méthode de production des fullerènes	12
2-3-1- Formation et production du C ₆₀	12
2-3-2- Domaines d'utilisation du C ₆₀	13
3. Références	13
Chapitre II : Les méthodes théoriques	
1. Introduction	15
2. La mécanique et la chimie quantique	16
3. L'approximation de Born-Oppenheimer	17
4. Les méthodes de la chimie quantique	17
4-1-La théorie de Hartree Fock Roothaan et Hall	17
4-2- Les méthodes semi-empiriques	19
4-3- La corrélation électronique	19
4-4- Les méthodes post-HF	20
4-4-1- La méthode de l'interaction de configurations	20
4-4-2- Les méthodes Moller-Plesset (MP)	20
4-5- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	21
4-5-1- Théorème de Hohenberg et Kohn (les fondements de la DFT) 1964	21
4-5-2- Le formalisme de Kohn et Sham (KS)	22
4-5-3- L'approche locale de la densité	23
4-5-4- L'approximation de la densité locale (LDA ou LSDA)	24
4-5-5- L'approximation du gradient généralisé (GGA)	24
4-6- Les méthodes de la mécanique moléculaire	24

Chapitre III : Stockage de l'Hydrogène Moléculaire dans des Fullerènes

1. Introduction	28
2. Méthodologie	29
3. Résultats et discussion	30
3-1- Etude structurale du C₆₀	31
3-1-1- La structure géométrique	31
3-1-2- La structure électronique du C ₆₀	32
3-2- Etude de l'insertion de l'hydrogène moléculaire dans le C₆₀	35
3-2-1- La variation de l'énergie de formation du complexe (H ₂) _N @C ₆₀	36
3-2-2- La variation des longueurs de liaison moyennes HH et CC en fonction de N	38
3-2-3- Agrégation des molécules d'hydrogène dans le C ₆₀	41
3-2-4- Le pourcentage massique wt%	42
3-3- Etude de l'insertion de molécules d'hydrogène dans les fullerènes C₇₀, C₈₀, C₉₀, C₁₀₀, C₁₁₀ et C₁₆₀ en fonction de N	44
3-3-1- Variation de l'énergie de formation du complexe (H ₂) _N @fullerènes	45
3-3-2- Variation des longueurs de liaisons moyennes HH et CC en fonction de N	47
3-3-3- Structure géométriques des agrégats formés dans la cavité des fullerènes	50
3-3-4- Les pourcentages massiques wt%	50
4. Références	52
Conclusion Générale	53

Listes de Figures

Figure I-1.	<i>Représentation des deux formes allotropiques du carbone : (a) structure cristalline du diamant, Steve Sque (b) structure cristalline du graphite. Material Research Science and Engineering Cente</i>	9
Figure I-2.	<i>Différentes représentations structurales du fullerène C₆₀.</i>	10
Figure I-3.	<i>Structures de quelques fullerènes de tailles et de morphologies différentes.</i>	12
Figure III-1.	<i>Paramètres géométriques obtenus lors de l'optimisation du C₆₀ au niveau B3LYP/3-2G</i>	32
Figure III-2.	<i>Les différentes liaisons formées entre les atomes de C dans le C₆₀.</i>	33
Figure III-3.	<i>Variation de l'énergie relative de formation des complexes (H₂)_N@C₆₀ en fonction de N</i>	36
Figure III-4.	<i>L'énergie d'insertion par molécule d'hydrogènes pour le complexe (H₂)_N@C₆₀ en fonction de N</i>	38
Figure III-5.	<i>Représentation d'une cavité du C₆₀ débordante d'hydrogène des complexes (H₂)₂₅₋₁@C₆₀.</i>	38
Figure III-6.	<i>La variation de la longueur moyenne de liaison HH dans les complexes (H₂)_N@C₆₀ en fonction de N.</i>	39
Figure III-7.	<i>Variation des distances moyennes C—C dans les complexes (H₂)_N@C₆₀ en fonction de N.</i>	39
Figure III-8.	<i>Structures des complexes (H₂)₂₀@C₆₀ et (H₂)₂₂@C₆₀ obtenues au niveau UPM3.</i>	41
Figure III-9.	<i>Quelques fullerènes de taille et morphologie différentes issues d'ajout d'anneaux d'atomes de carbone au centre du C₆₀.</i>	44
Figure III-10.	<i>Variations, en fonction de N, des énergies de formation des complexes lors d'insertion de molécules d'hydrogène dans les différents fullerènes considérés.</i>	45
Figure III-11.	<i>Variation des énergies de formation de complexes (H₂)_N@fullerène en fonction de N</i>	46
Figure III-12.	<i>Variations des distances intramoléculaires moyennes H—H dans C₆₀, C₇₀, C₈₀, C₉₀, C₁₀₀, C₁₁₀ et dans le C₁₆₀ en fonction de N.</i>	48
Figure III-13.	<i>Représentation de quelques complexes saturés où les hydrogènes s'échappent des cavités.</i>	48
Figure III-14.	<i>Variations des distances intramoléculaires moyennes C—C dans C₆₀, C₇₀, C₈₀, C₉₀, C₁₀₀, C₁₁₀ et dans le C₁₆₀ en fonction de N</i>	49
Figure III-15.	<i>La structure et les groupes de symétrie des agrégats (H₂)_N formés lors de l'optimisation des complexes (H₂)_N@fullerènes pour les valeurs de 4, 5 et 6 de N.</i>	50

Listes de Tableaux

Tableau III-1.	<i>Calcul des énergies de formation des complexes déterminées au niveau MM2 ($(H_2)_N$@fullerènes (pour des structures de C_{60} et C_{70} optimisées aux PM3 et B3LYP/3-21G)</i>	31
Tableau III-2.	<i>Analyse comparative avec les résultats de la littérature. Toutes les valeurs sont données en Å.</i>	32
Tableau III-3.	<i>L'élongation moyenne des liaisons CC du fullerène C_{60} en fonction de N.</i>	40
Tableau III-4.	<i>Structures des agrégats $(H_2)_6$ formés à l'intérieur du C_{60}, leurs énergies de formation relatives E_f (en kcal/mol) et leurs groupes ponctuels de symétrie (GPS).</i>	42
Tableau III-5.	<i>Structures des agrégats $(H_2)_N$ formés à l'intérieur du C_{60}, leurs énergies de formation E_f (en eV) et leurs groupes ponctuels de symétrie (GPS) en ne considérant que les centres de masse des molécules d'hydrogène.</i>	43

Listes de Schémas

Schéma III-1.	<i>Représentation des différents états d'hybridation du carbone</i>	34
Schéma III-2.	<i>Le diagramme énergétique autour d'un atome de carbone lié à ses trois voisins.</i>	35

Listes de Quelques Abréviations Utilisées

DOE	<i>US-Departement of Energy</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
B3LYP	<i>Fonctionnelle hybride Becke à 3 paramètres, la corrélation Lee, Yang et Parr (LYP)</i>
3-21G	<i>Base double zêta, voir la note de la page 30</i>
MM2	<i>Mécanique Moléculaire 2 (développée par Allinger en 1977)</i>
PM3	<i>Parametric Method : Méthode semi-empirique</i>
DFT	<i>Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)</i>
NBO	<i>Natural Bond Orbitale</i>
UPM3	<i>Unrestricted PM3</i>
CC	<i>Liaison CC</i>
HH	<i>Liaison HH</i>

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la fin du 19^{ème} siècle, le monde a connu une prodigieuse accélération technologique. Seulement, aujourd'hui cette course à l'innovation doit être soumise à un modèle de développement économique. Ce dernier préconise l'urgente nécessité de mettre en œuvre des solutions permettant de faire face simultanément aux enjeux économiques, sociaux et environnementaux qui sont posés et ce dans le cadre d'une politique d'un développement durable.

Dans le domaine de l'énergie, l'accessibilité et les faibles coûts de mise en œuvre et de distribution des énergies fossiles ont toujours imposé les décisions économiques en leur faveur. Ainsi, ces ressources conventionnelles répondent en majeure partie à la demande d'énergie dans le monde, mais elles sont malheureusement de plus en plus épuisées. De plus, elles présentent toutes des contraintes économiques mais surtout écologiques puisque leurs produits de combustion causent un changement global du climat en émettant des gaz à effet de serre. Par conséquent, ces ressources d'énergie ne permettent pas d'envisager un développement durable pour les générations futures.

La mise en danger de la vie sur la terre par les activités humaines et les pollutions qui en dérivent ainsi que les différentes préoccupations énergétiques requièrent des solutions rapides et efficaces. Ceci a fait l'objet de *La Convention Cadre des Nations-Unis sur le Réchauffement Climatique* de 1992 et dont le protocole et les accords de *Kyoto* y sont issus. Cette dernière a mis en évidence le lien de causalité entre

l'activité humaine, les émissions de gaz à effet de serre et le réchauffement climatique. Les articles de la convention ont poussé les politiques actuelles à chercher d'autres alternatives et à explorer les énergies renouvelables afin de remédier aux problèmes environnementaux.

Dans la perspective d'un développement durable avec la réduction des émissions de gaz à effet de serre, l'hydrogène semble être de prime abord paré de toutes les vertus car en plus de son abondance sa combustion ne produit que de l'eau. Il est alors fortement annoncé qu'il deviendra dans les prochaines décennies l'alternative incontournable aux énergies fossiles polluantes et épuisables.¹ En face des avantages de l'hydrogène, de nombreux inconvénients s'opposent à son utilisation comme vecteur d'énergies à cause de son stockage. A l'état gazeux, l'hydrogène occupe un volume énorme comparé à celui du pétrole ou de l'essence produisant la même énergie. Quant à son état liquide, il est 800 fois plus dense que son état gazeux, mais sa production et son stockage sont onéreux.² Le stockage réversible de l'hydrogène moléculaire dans des nanostructures présente un choix digne d'une étude. Parmi tous les objets nanométriques existant, les fullerènes sont assurément les objets qui ont le plus suscité l'attention des chercheurs puisqu'ils ont ouvert la porte sur le monde nanométrique depuis leur découverte en 1985.³

Les fullerènes semblent apporter de nouvelles solutions aux problèmes de stockage de l'hydrogène. Cette méthode présentée parfois comme la solution séduisante reste difficile à transposer au monde réel. Ainsi, les travaux rapportés dans ce mémoire porte sur l'étude théorique de ce mode de stockage : *le stockage de l'hydrogène moléculaire dans les fullerènes*.

Nous commencerons d'abord par une présentation non-exhaustive de l'hydrogène et les différents modes de son stockage. Le contexte de ce travail sera alors détaillé de manière succincte. Ensuite, nous passerons en revue les différentes formes allotropiques du carbone. Un intérêt particulier est porté sur les fullerènes qui seront exposés de façon un peu plus détaillée. A partir de cet état, la problématique soulevée dans ce travail sera énoncée.

¹ L. Schlapbach, A. Züttel; *Nature* "Hydrogen Storage Materials for Mobile Applications" 414 (2001) 353.

² J.-M. Joubert, F. Cuevas, M. Latroche, A. Percheron-Guégan ; journée du CUEPE 2005 « l'hydrogène, future vecteur énergétique ? », Genève (mai 2005). U. Bossel, B. Eliasson, G. Taylor; « The Futur of the Hydrogen Economy : Bright or Bleak ? » final rapport <http://www.evworld.com/library/h2economyfinalrapport.pdf>

³ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley; *Nature* 318 (1985) 162.

Dans le chapitre II, les différentes méthodes de la chimie computationnelle seront présentées d'une manière plus au moins succincte tout en précisant leurs champs d'applications les plus importants ainsi que certaines de leurs limites.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera dévolu aux résultats obtenus en insérant de l'hydrogène moléculaire dans les cavités des fullerènes de tailles distinctes. Après avoir précisé la démarche suivie et la méthodologie choisie, nous examinerons les fluctuations énergétiques des complexes $(\text{H}_2)_N@$ fullerènes afin de déterminer les énergies convenables pour le stockage d'hydrogène.

La conclusion et les perspectives que nous laisse envisager cette étude seront données à la fin de ce mémoire.

Chapitre I

Généralités

sur les Matériaux de Stockage de l'Hydrogène

1. Introduction

Nous prenons de plus en plus conscience de l'empreinte des activités humaines sur les grands équilibres de la planète et des graves menaces environnementales qui pèsent sur notre avenir. Les bouleversements climatiques liés aux émissions de gaz à effet de serre et la fin annoncée des ressources pétrolières nous imposent de développer d'urgence des moyens durables de produire l'énergie que nous consommons en quantité toujours plus grande. L'hydrogène est sans doute le vecteur énergétique le plus prometteur et son utilisation pourrait se substituer aux combustibles fossiles.

L'arrivée attendue de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie ouvre la voie à de nouvelles perspectives dans la filière énergétique. Cependant, son utilisation pour produire de l'énergie n'est pas encore maîtrisée en raison de ses propriétés physiques et chimiques très spécifiques. En effet, l'hydrogène est le plus petit élément du tableau périodique (un proton et un électron) et le plus abondant dans l'univers (90% sous une forme combinée). La forme pure de l'hydrogène est une molécule diatomique stable de masse molaire de 2,016 g/mol. A une pression une fois normale, la température de fusion de H₂ est de 14K et sa température d'ébullition est de 20K. Il est aussi très volatil, très réactif avec presque tous les éléments du tableau périodique et très inflammable (la flamme d'hydrogène est invisible et très chaude de l'ordre de 3000°C). La difficulté de l'utilisation de l'hydrogène est liée à sa faible densité volumique, à son infime compressibilité dans des usages standards (à température ambiante et pressions inférieures à 300 bars) et à sa réactivité élevée.

Ainsi, le déploiement d'un tel vecteur d'énergie est confronté à plusieurs verrous technologiques parmi lesquels le stockage figure comme le plus difficile à lever. Il constitue un grand challenge des chercheurs de nos jours. Le développement de nouvelles méthodes de stockage doit respecter un certain nombre de critères établis par le Département Américain de l'Énergie (DOE : US – Department Of Energy). Pour qu'il soit commercialisable, un matériau de stockage doit satisfaire les conditions suivantes :^[1]

- une norme massique¹ de 9% (soit 3kWh/kg),
- une capacité volumique² de 0.081 kg/l (soit 2.7kWh/l),
- une perte lors d'utilisation de 0.05 (g/h)/kg d'H₂ stocké,
- une température d'utilisation (entre -40 et 85°C),
- une bonne cinétique de stockage/déstockage (2.5 min/5kg H₂) et
- une durée de vie d'au moins 1500 cycles.

On se réjouit des caractéristiques uniques de l'hydrogène le rendant d'autant plus séduisant que les sources d'énergie conventionnelles. Outre le fait d'une combustion propre, l'hydrogène a une énergie spécifique meilleure que celle du pétrole

¹ La norme massique correspond au rapport de la masse d'hydrogène stockée sur la masse globale de l'ensemble (hydrogène et système de stockage).

² La capacité volumique est la masse de l'hydrogène stocké sur le volume du système de stockage.

(1 kg de H₂ est équivalent à ~3 kg de pétrole en énergie produite). De plus, il possède quelques autres attraits particuliers telle que son abondance, son respect de l'environnement et sa répartition équitable sur la terre qui suscitent un immense intérêt au sein de la communauté scientifique.

Le développement de matériaux adéquats pour un stockage sûr, efficace et simple de l'hydrogène est au centre d'une recherche accentuée. La mise au point d'une technologie de stockage convenable c'est d'assurer une autonomie et une sécurité comparable à celle dont disposent les énergies conventionnelles. Aussi, des méthodes de stockage de plus en plus intéressantes ont été proposées.

Le stockage de l'hydrogène gazeux dans de simples réservoirs est de plus en plus maîtrisé. Actuellement, c'est la plus simple et la plus répandue des technologies de stockage. Dans ce cas, l'hydrogène est contenu dans des réservoirs sous pression afin de diminuer au maximum son volume. Avec un assemblage de bouteilles cylindriques en acier, on arrive à atteindre des pressions d'environ 350 bars. Ainsi, des réservoirs composites constitués de fibres de verre ou de carbone combinées avec de l'aluminium ou bien avec une résine thermodurcissable ou thermoplastique ont été conçus et sont capables de supporter des pressions atteignant les 700 et 800 bars. Toutefois, l'usage de ce type de réservoirs à 700 bars est très contraignant puisque, en plus de leurs coûts très élevés, les pressions excessivement élevées, la diffusion et la réactivité de l'hydrogène engendrent la fragilisation des parois de ces réservoirs. Ajoute à cela, même à de ci hautes pressions, on obtient de faibles densités volumiques (40 g/dm³).^[2,3]

Pour stocker l'hydrogène en phase liquide à pression atmosphérique, il faut atteindre de très basses températures (< 20K). Comme tous les liquides cryogéniques (liquide à basse température), l'hydrogène est conservé dans des « cryostats » (récipients à double isolation thermique).³ Bien que ce mode de stockage présente une bonne capacité volumique de l'ordre de 70 g/dm³,^[2] il est aussi relié à un certain nombre d'inconvénients principalement les coûts énergétiques de la liquéfaction qui le rendent peu rentable sur la plan économique. L'autre désavantage majeur de ce mode de

³ AFH₂ Association Française de l'Hydrogène-fiche 4.3-révision de juillet 2011

http://www.afh2.org/uploads/memento/Fiche%204.3%20%20H2%20liquide%20rev_juillet2011Th%20A.pdf

stockage est les imperfections d'isolation se traduisant par des pertes considérables d'hydrogène par le phénomène de « boil-off ». ^[2,3] Ce mode de stockage est utilisé dans le domaine de l'aéronautique et de l'aérospatiale.

Un autre type de stockage est le stockage solide. Il consiste en l'adsorption ou l'absorption de l'hydrogène dans les interstices, les cavités du solide ou bien à leurs combinaisons par des liaisons covalentes. Ce mode de stockage a suscité un vif intérêt puisqu'il présente un bon rendement énergétique engendré par la forte capacité d'absorption. ^[4] Cependant, les liaisons entre l'hydrogène et le solide entravent la désorption constituant ainsi l'handicap majeur de ce type de stockage. Il faut pour cela imposer de hautes températures (dépassant dans les meilleurs cas les 100°C à 350°C pour les plus absorbants) puisqu'ils sont thermodynamiquement assez stables. ^[2] Ajoute à cela le coût élevé de la réalisation et l'altération des matériaux solides par leurs utilisations successives. ^[3] Le stockage interstitiel présente de faibles capacités massiques. Nous citons quelques unes d'entre elles à savoir : Mg₂Ni avec 3.6% en masse, ^[5] TiFe avec 1.9% ^[6] et LaNi₅ avec 1.5% en masse ^[7].

Des travaux ont été ensuite effectués montrant que la capacité massique d'absorption peut être augmentée en utilisant des complexes d'hydrures métalliques. Ils sont constitués par les éléments les plus légers, tels que le bore, le lithium et le sodium avec qui l'hydrogène se lie via des liaisons covalentes. ^[8, 9, 10] Le LiBH₄ (borohydrure de lithium) est l'un des hydrures alcalin qui présente des propriétés adaptées au stockage, puisque sa densité d'absorption atteint 18 % en masse. ^[11] L'inconvénient majeur de ce type de stockage étant l'irréversibilité. En effet, il est facile de récupérer l'hydrogène de ces hydrures mais il est très difficile de les synthétiser.

Le stockage dans des matériaux poreux est purement physique dite physisorption. Elle est réversible, diminue quand la température augmente ou la pression diminue. On effectue alors une physisorption à basse température. L'utilisation de l'adsorption pour le stockage de l'hydrogène ne peut se faire qu'avec des solides à grande surface spécifique. Les matériaux les plus utilisés sont les nanotubes de carbones ^[7,12], les zéolithes ^[13], les organométalliques, les fullerènes...etc.

La technologie d'adsorption par physisorption est sécuritaire et peut potentiellement atteindre la cible du DOE (US-Department Of Energy). Le matériau

idéal doit être léger et posséder une grande surface spécifique.^[14] Les composés nanostructurés à base de carbone, tels que les fullerènes, sont parmi ces matériaux qui ont attiré fortement l'attention des chercheurs. Ils sont légers, thermodynamiquement stables et disposent de cavités suffisamment larges pour contenir de grandes quantités d'hydrogène. Dans ce type de composés l'hydrogène moléculaire est physisorbé (via des interactions faibles de van der Waals).^[15, 16, 17, 18] Strobel et al.^[19] ont montré que la quantité d'hydrogène stockée est proportionnelle au volume et à la taille de la cavité du fullerène. Ainsi, il est possible de prévoir et d'entrevoir de manière théorique la possibilité de mettre au point une technique de stockage adéquate pour obtenir une capacité massique de 9% fixé par le DOE. Les fullerènes sont des composés formés uniquement du carbone de formule brute C_n.

Le carbone, sixième élément chimique du tableau périodique de la famille des cristallogènes, est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers et dans notre système solaire. Contrairement aux trois premiers éléments : hydrogène, hélium et lithium, le carbone ne s'est pas formé durant le big-bang mais il est formé dans les étoiles. A la mort de celles-ci le carbone et les autres éléments produits sont dispersés dans l'univers et se retrouvent ainsi dans la composition de notre planète. Le carbone n'est pas source de vie, mais il est l'un des piliers de la vie. C'est un élément tétravalent qui a la particularité de former des complexes moléculaires d'une grande stabilité. Ceci lui confère une place importante sur la terre et bien que minoritaire dans la croûte terrestre (0,1 %), il est l'élément de base de la chimie du monde du vivant. Le carbone est connu depuis l'antiquité sous deux formes allotropiques minérales : le graphite et le diamant.

2. Le carbone et ses formes allotropiques

Bien que plus rare, le diamant semble être connu depuis plus longtemps que le graphite, figure I-1. Les premières découvertes et utilisations du diamant remontent à 6000 ans avant notre ère. Les premiers habitants de la région actuelle du sud de l'Inde semblent être les premiers à l'avoir découvert dans les rivières. Il a tout de suite été admiré pour sa transparence et son éclat, sa dureté est de l'ordre de 10 sur l'échelle de *Mohs* ce qui signifie qu'il ne peut être rayé que par un autre diamant. C'est à la fin du XVIII^{ème} siècle qu'Antoine Laurent De Lavoisier a identifié le diamant comme une

forme cristalline du carbone. Chaque carbone est hybridé sp^3 formant un tétraèdre et est lié à quatre autres atomes de carbone.

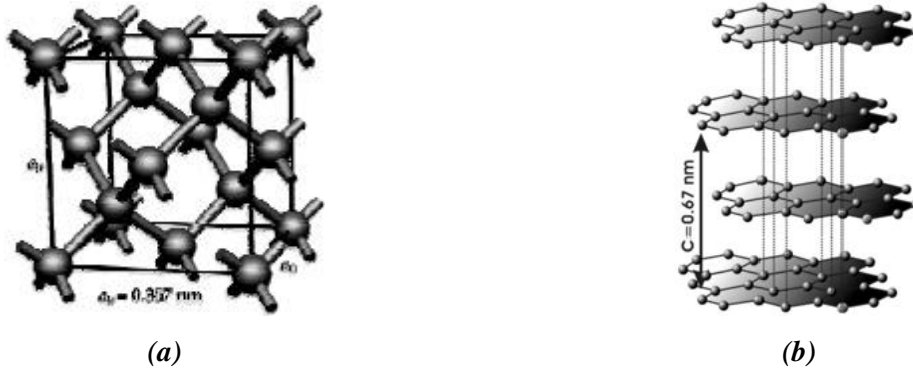


Figure I-1.

Représentation des deux formes allotropiques du carbone : (a) structure cristalline du diamant, Steve Sque^[20] (b) structure cristalline du graphite. Material Research Science and Engineering Center^[21].

Quant au graphite, il correspond à la forme allotropique du carbone la plus répandue sur terre. Sa dureté est de l'ordre de 1 à 2 sur l'échelle de *Mohs* c'est-à-dire friable. La structure du graphite est composée d'une succession de feuillets atomiques de carbones assemblés par des interactions de van der Waals. Suivant l'arrangement de ces plans de carbone, les graphènes, différentes structures peuvent être obtenues.

Ces deux formes étaient jusqu'à moins de quarante ans les seules formes cristallines du carbone. Cependant, l'observation de raies inconnues du carbone dans l'espace interstellaire va bouleverser la connaissance que l'homme avait du carbone. Ces nouvelles découvertes ouvrent la porte sur l'univers nanométrique.

2-1 - La découverte des fullerènes

Dans les années 1980, des astrophysiciens travaillaient en collaboration avec des spectroscopistes pour identifier des raies infrarouges inhabituelles du carbone. Ces raies sont émises par de gros amas de carbone de plusieurs dizaines d'atomes provenant des étoiles dites géantes rouges. Dans le but de comprendre le mécanisme de formation de ces longues chaînes carbonées, H. W. Kroto, R. F. Curl et R. E. Smalley ont produit au

laboratoire des conditions proches de celles qui existent dans ces étoiles.^[22] Ils ne se doutaient pas qu'ils étaient à l'aube d'une découverte qui révolutionna nos certitudes sur le carbone. En effet, l'analyse des agrégats de carbone formés au sein d'un plasma très chaud obtenu en vaporisant du graphite à l'aide d'un laser révéla l'existence de molécules en forme de cage exclusivement constitué de carbone : le fullerène C_{60} , figure I-2.

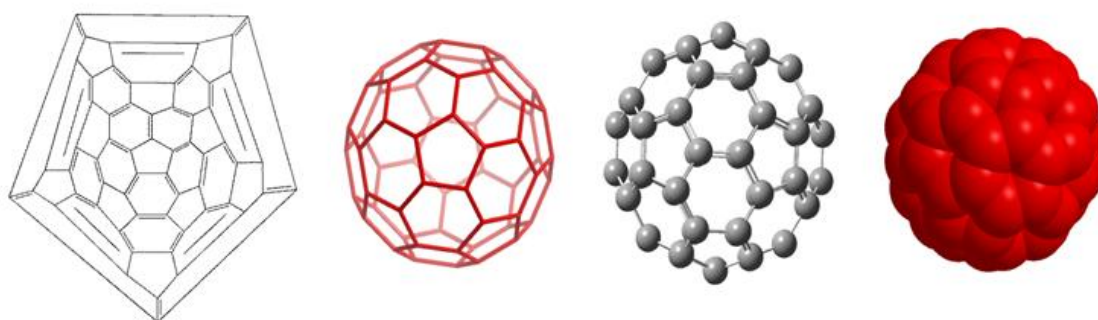


Figure I-2.
Différentes représentations structurales du fullerène C_{60} .

Le fullerène C_{60} fut découvert en 1985 par H. W. Kroto, R. F. Curl et R. E. Smalley.^[23] Il est composé de 60 atomes de carbone formant 12 pentagones qui sont séparés l'un de l'autre par un hexagone donnant ainsi l'apparence d'un ballon de foot d'où le nom *footballène*. Le C_{60} est aussi appelé *buckminsterfullerène* en hommage à l'architecte Américain Richard Buckminster Fuller qui construisit et popularisa le dôme géodésique dont le fullerène C_{60} rappelle la forme.^[24] Pour cette découverte et en raison des applications qui en ont découlé, H. W. Kroto (University of Sussex, Brighton, UK), R. F. Curl et R. E. Smalley (Rice University, Houston, USA) reçurent le prix Nobel de la chimie en 1996.

Il est intéressant de noter que la structure du fullerène C_{60} avait déjà été imaginée. D'abord d'un point de vue purement géométrique par Léonard de Vinci au début du XVI^{ème} siècle. Ensuite du point de vue théorique, D. Jones montra qu'un défaut dans la feuille de graphène (un pentagone à la place d'un hexagone) peut entraîner une courbure jusqu'à la formation d'une molécule tridimensionnelle et ce en 1966. La stabilité et les propriétés électroniques de ces molécules avaient également été prédites dans les années 1970 par Osawa ou Bochvar et Gal'perin.^[25, 26]

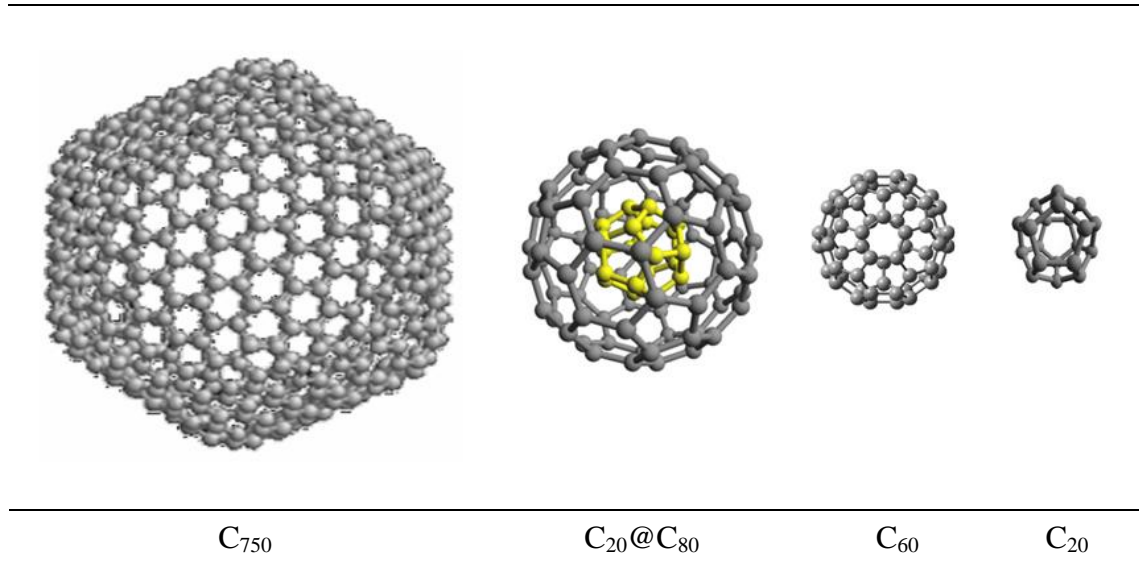
2-2 - Les caractéristiques structurales des fullerènes

Alors que le graphite et le diamant, figure I-1, sont des structures cristallines, avec des réseaux indéfinis d'atomes. Les fullerènes sont des cages de carbone fermées plus ou moins sphériques. Dans les fullerènes, chaque atome de carbone est lié à trois autres voisins formant des cycles hexagonaux et pentagonaux pour fermer la cage.

Les fullerènes sont des molécules en forme de cage comportant $2(10 + n)$ atomes de carbone formant 12 pentagones et n hexagones. De fait, le plus petit fullerène pouvant être imaginé est le C₂₀. A partir de C₂₀, n'importe quel agrégat constitué d'un nombre pair d'atomes de carbone peut former au moins une structure de type fullerène. En augmentant n , le nombre d'isomères de fullerène augmente rapidement, de 1 pour $n = 0$ à plus de 20000 pour $n = 29$. Leur stabilité est justifiée par la règle d'*Euler* dite, la règle des pentagones isolés,^[27] qui permet l'élaboration de certains fullerènes pour lesquels les pentagones sont séparés. Selon cette règle, l'existence de pentagones adjacents provoquerait une déstabilisation de la structure et de la résonance dues à une tension de cycle importante du fait de la présence d'angles de liaison très éloignés, tel le cas du C₂₀^[28] (la plus petite molécule fullerène avec douze pentagones et pas d'hexagones).

Les fullerènes présentent une grande variété de tailles et de morphologies, figure I-3. Depuis leur découverte, la famille moléculaire du C₆₀ s'est passablement agrandie avec les modèles expérimentaux comme le C₇₀ (rugby ball), le C₇₆, le C₇₈ et le C₈₄. Les oignons sont aussi des fullerènes très stables constitués de plusieurs fullerènes encapsulés les uns dans les autres à plusieurs couches, figure I-3. D'autres fullerènes sont aussi envisageables comme le C₂₄, C₂₈, C₃₂ et C₅₀ mais sont difficilement isolables. Des fullerènes de grandes tailles sont également isolables tels que les fullerènes C₅₀₀, C₇₀₀, C₇₅₀.

Le C₂₀@C₈₀ est un oignon de fullerène à deux couches. Le fullerène C₂₀ est montré en jaune à l'intérieur du fullerène C₈₀ en gris, dans la figure I-3. Les oignons de carbone sont des nanoparticules de carbone constituées de couches concentriques de molécules de fullerène dont le nombre est variable.

**Figure I-3.**

Structures de quelques fullerènes de tailles et de morphologies différentes.

2-3- Méthode de production des fullerènes

2-3-1- Formation et production du C₆₀

En 1990, Huffman et Krätschmer mettent au point la première technique de production de quantités macroscopiques de C₆₀.^[29] Cette méthode est basée sur la décomposition du graphite par un arc électrique sous atmosphère d'hélium. Par la suite, cette méthode de production et les protocoles de purification ont été optimisés.^[30, 31]

Il existe désormais de nombreuses méthodes de production des fullerènes ayant un meilleur rendement et des dépenses énergétiques moindres.

La matière première obtenue par ces techniques est une suie constituée d'un mélange de fullerènes (C_n, n ≤ 100), dits géants (C_n, n > 100), de nanotubes et de carbone amorphe. Des techniques de sublimation ou d'extractions permettent d'isoler les fullerènes de la suie. Les différents dérivés de fullerènes obtenus sont séparés par des méthodes chromatographiques.

2-3-2- Domaines d'utilisation du C₆₀

Depuis que le C₆₀ est accessible en quantités raisonnables, les études sur ce support se sont multipliées. La chimie des fullerènes s'est développée, tant au niveau théorique que pratique, pour des applications biomédicales ou électro-physiques.

Sa capacité à accepter réversiblement six électrons et ses propriétés optiques mécaniques et conductrices lui ont permis de trouver des applications et des domaines de recherches nouveaux. Ainsi, des études très variées ont été menées pour des applications dans les sciences des matériaux. Les propriétés physico-chimiques du C₆₀ lui donnent un avantage certain pour la réalisation de nouveaux matériaux. Ses propriétés photo-physiques font de lui un excellent motif accepteur dans la conception de matériaux photo-actifs, pour la réalisation de panneaux solaires photovoltaïques. De part son utilisation comme antibactérien, le C₆₀ s'est vu ouvrir de vastes domaines d'activité en médecine et en biologie.^[32] Ainsi, des dérivés du C₆₀ ont montré une activité dans la thérapie photo-dynamique^[33] par leur action sur les brins d'ADN. Certains dérivés du C₆₀ ont eu une activité inhibitrice de la HIV-1 protéase.^[34,35] Grâce au volume de sa cavité et à sa grande stabilité, le C₆₀ et les fullerènes d'une manière générale, semblent avoir un bel avenir dans la conception de matériaux pour le stockage pratique et efficace de l'hydrogène. C'est ce que nous nous proposons d'étudier dans ce mémoire. Aussi, avant d'étudier au niveau théorique l'insertion de l'hydrogène moléculaire dans des fullerènes de différentes tailles, une brève description des méthodes de calcul de chimie computationnelle est donnée dans le chapitre qui suit cette recherche bibliographique.

3. Références

- [1] K. Hagihara, N. Yokotani, Y. Umakoshi; "Plastic deformation behavior of Mg₁₂YZn with 18R long-period stacking ordered structure" *Intermetallics* 18 (2010) 267-276.
- [2] J.-M. Joubert, F. Cuevas, M. Lacroche, A. Percheron-Guégan; « journée du CUEPE 2005 « l'hydrogène, future vecteur énergétique ? », Genève (mai 2005). final rapport <http://www.evworld.com/library/h2economyfinalrapport.pdf>
- [3] L. Schlupbach, A. Züttel; "Hydrogen Storage Materials for Mobile Applications" *Nature* 414 (2001) 353-358.
- [4] J. Rousseau, D. Perreux, N. Verdière; *Composites Sci. Techn.* 59 (1999) 1439.
- [5] J. J. Reilly, R. H. Wiswall; *Inorg. Chem.* 13 (1974) 218.
- [6] G. Lartigue, A. Percheron-Guégan, J.-C. Achard, F. Tasset; *J. Less-Common Met.* 75 (1980) 23.
- [7] Y. Nakamori, S. Orimo; *J. Alloys Compd.* 365 (2004) 271-276.
- [8] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen; *J. Alloys Compd.* 290 (1999) 71-78.
- [9] B. Bogdanovic, R. A. Brand, A. Marjanovic, M. Schwikardi, J. Tölle; *J. Alloys Compd.* 302 (2000) 36-58.
- [10] A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger; *Journal of Power Sources* 118 (2003) 1.
- [11] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, G. P. Lithoxoos, J. Samios ; *Nano Lett.* 6 (2006) 1581
- [12] H. Wu, W. Zahou, T. Yildirim; *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5314.

- [13] F. L. Darkrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia; "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes" *Intl. J. Hydrogen Energy* 27 (2002) 193-202.
- [14] R. E. Barajas-Barraza, R. A. Guirado-Lopez; *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155-426.
- [15] O. V. Pupysheva, A. A. Farajian, B. I. Yakobson; *Nan. let.* 8 (2008) 767.
- [16] S. Erkoc, L. Turker; *J. Mol. Struct. (theochem)* 638 (2003) 37.
- [17] N. Koi, T. Oku; *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5 (2004) 625.
- [18] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf; "Review: Hydrogen storage by carbon materials" *Journal of power sources* 159 (2006) 781-801.
- [19] K. Lodders; "Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements" *The Astrophysical Journal* 591 (2003) 1220-1247.
<http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/unites/infos/crayon/crayon.pdf>
- [20] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite; *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 203-207.
- [21] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1113-1127.
- [22] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley; *Nature* 318 (1985) 162-163.
- [23] E. Osawa; *Kogaku (Kyoto)* 25 (1970) 854.
- [24] D. A. Bochvar, E. G. Gal'perin; *Dolk. Akad. Nauk. USSR* 209 (1973) 610.
- [25] S. Sque, University of Exeter, sans date.
- [26] University of Wisconsin
- [27] H. Kroto; *Nature* 329 (1987) 529-531.
- [28] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 3915-3917.
- [29] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman ; *Nature* 347 (1990) 354-358.
- [30] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8630.
- [31] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley; *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.* 206 (1991) 627-637.; A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl; *J. Org. Chem.* 56 (1991) 4543-4545.; R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. Diederich, Y. Rubin, R. Etti, C. S. Foote, A. P. Darmanyan, J. W. Arbogast; *Mater. Soc., Symp. Proc.* 206 (1991) 639-650.
- [32] T. Da Ros, M. Prato; *Chem. Comm.* 8 (1999) 663.
- [33] H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura; *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 7918.
- [34] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon; *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6506.
- [35] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini, M. Prato; *Bioorg. and Med. Chem. Lett.* 13 (2003) 4437.

Chapitre II

Les méthodes théoriques

1. Introduction

Au début, c'était la pomme de Newton. Avec les équations posées par celui-ci, la mécanique classique pouvait tout expliquer. Ceci a été valable jusqu'à l'apparition de nouveaux problèmes qui ne peuvent pas être expliqués par la mécanique Newtonienne. Ces problèmes ont permis l'avènement de la mécanique quantique, qui a ensuite été naturellement appliquée à la chimie.

Dans ce chapitre nous allons décrire d'une manière non-exhaustive les différentes méthodes de calculs de la chimie computationnelle et les équations qui en dérivent. Ensuite, nous évoquerons brièvement l'étendue de leurs applications tout en notant quelques-unes de leurs limites.

2. La mécanique et la chimie quantique

Le développement de la mécanique quantique a commencé au début du vingtième siècle avec la quantification du rayonnement du corps noir par le physicien Allemand Max Planck (prix Nobel de physique en 1918). Il annonça ensuite le critère particulière des radiations. C'est en admettant ce critère qu'Einstein démontra en 1905 l'effet photoélectrique. En 1921, il reçut un prix Nobel et donna ainsi plus de crédibilité à l'hypothèse de Planck qui n'était alors pas acceptée. En suite, Louis De Broglie (prix Nobel 1929) postula le critère ondulatoire des particules. Se servant de cette hypothèse, Werner Heisenberg démontra le principe d'incertitude et reçut ainsi un prix Nobel de physique en 1932.

En 1926, est apparu la formalisation mathématique, d'Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) ^[1], du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde.

Il est à noter que le principe directeur de la mécanique quantique repose sur le fait que la fonction d'onde décrit toutes les informations sur l'état dynamique du système microscopique. La connaissance de la fonction permet alors d'accéder aux propriétés physiques et chimiques de ce dernier. Le calcul de cette fonction d'onde devrait constituer, en toute rigueur, à résoudre l'équation de Schrödinger. Pour l'étude de la plupart des phénomènes microscopiques, on s'occupe alors du traitement des systèmes stationnaires, ce qui est amplement suffisant.^[1] Dans ce cas l'Hamiltonien est indépendant du temps et l'équation de Schrödinger aux valeurs propres s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (I-1)$$

Sous l'apparente simplicité de sa formulation se cache en fait plusieurs problèmes liés à sa résolution.

Quant à la chimie quantique, elle consiste en l'application de la mécanique quantique à des phénomènes chimiques. La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour des systèmes très simples tels que H, H₂⁺,... Pour des systèmes polyélectroniques, on doit se contenter d'une solution approchée. Pour se faire, des approximations ont été alors introduites.

3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les noyaux sont des particules beaucoup plus lourdes que les électrons. Aussi, les électrons qui sont animés de grandes vitesses adaptent instantanément leur répartition à la position des noyaux. Ce décalage permet de découpler leurs mouvements. Autrement dit, les deux types de mouvements peuvent être étudiés séparément. La prise en compte de la séparation de Born-Oppenheimer permet de décomposer l'opérateur Hamiltonien en deux termes : l'opérateur nucléaire H^N et l'opérateur électronique H^{el} (correspondant à considérer les noyaux fixes) [2]. L'Hamiltonien électronique d'un système est donné par :

$$H^{el} = \sum_{i=1}^N h_i^c + \sum_i^N \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I-2})$$

Où h_i^c est l'opérateur mono-électronique de cœur donné par l'équation suivante :

$$h_i^c = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{k=1}^m \frac{Z_k e^2}{r_{ki}} \quad (\text{I-3})$$

4. Les méthodes de la chimie quantique

L'équation de Schrödinger pour des systèmes polyélectroniques s'écrit :

$$H_{el}(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N) = E_{el} \Psi_{el}(R_1, R_2, \dots, R_N) \quad (\text{I-4})$$

Où R_i sont les coordonnées de l'électron i , $R_i \equiv (r_i, \sigma_i)$, $r_i = x_i, y_i$ et z_i avec $i = \overline{1, N}$

La résolution du problème électronique de l'équation de Schrödinger (I-4) est la principale problématique de la chimie quantique à cause du terme d'interaction électronique (électron-électron). Pour cela on a besoin de considérer des fonctions d'onde approchées.

4-1- La théorie de Hartree Fock Roothaan et Hall

Une des premières approximations fut développée par Douglas Hartree en 1928, qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit d'orbitales moléculaires

orthonormées monoélectroniques. Cette approche consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres ^[3,4].

Avec cette approximation, l'équation de Schrödinger peut être résolue. Son inconvénient majeur est que la fonction d'onde, produit simple de plusieurs fonctions, n'est pas anti-symétrique à l'échange de deux électrons ; le principe de Pauli n'est pas respecté.

En 1930, John Slater et Vladimir Fock introduisirent le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde dans la méthode de Hartree. Ce n'est qu'avec la représentation de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater ^[5,6] que ce problème a été résolu. L'équation monoélectronique de Hartree-Fock (HF), pour chaque niveau moléculaire k , est donnée par :

$$F(i)\psi_k(i) = e_k \psi_k(i) \quad (\text{I-5})$$

Où F est l'opérateur monoélectronique de Fock et ψ_k est une spin-orbitale.

L'énergie électronique totale est donnée par l'expression suivante :

$$E = \sum_{i=1}^N 2h_{ii}^e + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I-6})$$

Où $h_{ii} = \langle i | h_i | i \rangle$ est l'intégrale monoélectronique de cœur, $J_{ij} = \langle ii || jj \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique coulombienne et $K_{ij} = \langle ij || ij \rangle$ est l'intégrale moléculaire biélectronique d'échange.

La résolution de l'équation de Hartree-Fock (6) qui se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OM=CLOA) donnant lieu aux équations de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)^[8] :

$$F C_k = e_k S C_k \quad (\text{I-7})$$

Où F est la matrice de Fock, C_k est un vecteur colonne et S est la matrice de recouvrement.

La résolution des équations de HFR s'effectue d'une manière itérative dite *méthode du champ auto-cohérent* (SCF : Self Consistent Field). L'énergie totale d'un système à couches fermées est donnée par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m R_{rs} (h_{rs} + F_{rs}) + \sum_{k=1}^m \sum_{l < k}^m e^2 \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}} \quad (\text{I-8})$$

4-2- Les méthodes semi-empiriques

Ce sont les équations d'HFR écrites dans l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN). Dans les méthodes *semi-empiriques*, on simplifie le calcul par diverses approximations :

- on néglige les électrons internes;
- on néglige des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignés » ;
- les intégrales bi-électroniques sont évaluées à l'aide de paramètres ou de formules empiriques.^[9]

Plusieurs méthodes semi-empiriques ont été mises au point. Elles se distinguent par le niveau des approximations et le choix des paramètres empiriques ajustés. Parmi ces méthodes, on trouve : CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate NDO), MNDO (Modified NDO), AM1 et PM3^[9]. Les plus utilisées dans la littérature sont MNDO, AM1 et PM3.

Les méthodes semi-empiriques sont très utilisées pour l'étude des molécules volumineuses qu'on ne peut pas traiter avec les méthodes ab-initio. Notons que le choix des paramètres permet de combler en partie l'absence de la corrélation électronique. En revanche, ces méthodes souffrent dans certaines situations d'un manque de paramètres de certains atomes et dans d'autres les paramètres utilisés manquent de fiabilité.

4-3- La corrélation électronique

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction interélectronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, chaque électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. De la sorte, il n'est pas tenu compte de l'influence du mouvement

instantané des électrons environnants sur l'électron de référence. Ceci engendre la différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock :^[10]

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} \quad (\text{I-9})$$

Cette différence d'énergie représentant la corrélation électronique, n'est pas à négligée puisqu'elle est du même ordre de grandeur que celui de l'énergie de la liaison chimique. Pour une description précise d'un système polyélectronique, il est nécessaire de considérer des méthodes allant au-delà de la simple approximation de HF, telles que les méthodes « *Post-HF* » et ou de méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory).

4-4- Les méthodes post-HF

4-4-1- La méthode de l'interaction de configurations

La méthode de l'Interaction de Configurations (IC) consiste à déterminer les meilleurs fonctions d'onde Ψ , d'un système polyélectroniques, sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater décrivant chacun une configuration possible du système [9]. La minimisation de l'énergie du système nous conduit à l'obtention d'une fonction d'onde totale évaluée par le principe variationnel.¹

4-4-2- La méthode Moller Plesset (MPn)

La théorie de Møller-Plesset [11] d'ordre n (MP n) est basée sur la théorie des perturbations² pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans ce cas, l'Hamiltonien de référence, dont on connaît les valeurs propres et les vecteurs propres est constitué tout simplement de la somme des opérateurs de Fock monoélectroniques et une petite perturbation.

Les méthodes MP n présentent l'avantage d'être l'une des méthodes post Hartree-Fock les moins coûteuses, tout en permettant de récupérer un pourcentage significatif de la corrélation électronique.

¹ Le principe variationnel est un concept mathématique communément utilisé en chimie théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

² Dans la théorie des perturbations on considère que l'Hamiltonien exact est constitué d'un Hamiltonien de référence dont la solution est connue, plus une petite perturbation, dépendante d'un paramètre λ , représentant la force de la perturbation appliquée. La connaissance de la fonction d'onde aux différents ordres de perturbation permet d'obtenir les valeurs des énergies perturbées.

4-5- Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Elle énonce que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée à l'aide de la densité électronique. Cette dernière est utilisée à la place de la fonction d'onde afin de calculer l'énergie. Alors que la complexité de la fonction d'onde augmente avec la taille du système, la densité électronique y est indépendante d'où l'intérêt qu'on lui porte. La DFT repose sur la détermination d'une fonctionnelle (fonction de fonction) permettant de lier la densité à l'énergie. Ensuite, Kohn et Sham^[13] ont rendu possible l'application de la DFT à la chimie.

4-5-1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn (Les fondement de la DFT) 1964.

Hohenberg et Kohn^[12], montrèrent en 1964 l'éventualité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique d'où l'énoncé de deux théorèmes.

Théorème 1

L'énergie totale d'un système à l'état fondamental E , soumis à un potentiel externe $v_{ext}(r)$, est une fonctionnelle unique de sa densité électronique $\rho(r)$. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I-10})$$

Où $F_{HF}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 (le principe variationnel)

Ce second théorème énonce que l'énergie totale d'un système d'électrons déterminée pour une densité électronique donnée $\rho(r)$ est supérieur à celle de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E[\rho_0] < E[\rho], \forall \rho \neq \rho_0 \quad (\text{I-11})$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à M électrons, selon le formalisme de la DFT, consiste à trouver la densité électronique dont l'énergie est la plus basse.

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad \text{avec} \quad \int \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = M \quad (\text{I-13})$$

4-5-2- Le formalisme de Kohn et Sham (KS)

En 1965, Kohn et Sham proposèrent un formalisme qui permet de calculer l'énergie $E[\rho]$ en se basant sur une fonction d'onde constituée de déterminants de Slater. Pour cela, ils ont posés deux approximations :

La première approximation

Le point de départ étant la mise au point d'un système fictif de référence dans lequel les électrons n'interagissent pas entre eux. Ce système ayant la même densité électronique et est soumis au même potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ que le système réel.

Pour ce système l'équation (I-10) serait :

$$E^0[\rho(\vec{r})] = F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I-14})$$

Avec

$$F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] = \hat{T}^0[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-15})$$

$$V_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{r}' \quad (\text{I-16})$$

Ainsi, la différence entre ce système de référence et le système réel, définissant l'énergie d'échange-corrélation, est donnée par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] - F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-17})$$

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (\hat{T}[\rho(\vec{r})] - \hat{T}^0[\rho(\vec{r})]) + (\hat{V}_{e-e}[\rho(\vec{r})] - \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})]) \quad (\text{I-18})$$

La méthode de Kohn-Sham est formellement exacte mais la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger. La recherche de la meilleure approximation possible de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est un domaine de recherche important en DFT.

La deuxième approximation

Selon Kohn et Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques) correspondant au système fictif. La seconde approximation consiste donc à exprimer l'énergie cinétique

des électrons au moyen des orbitales monoélectroniques et elle est donnée par l'équation suivante :

$$T^0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^m \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{I-19})$$

Quant à l'énergie, elle s'exprime par la relation suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T^0[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \tilde{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I-20})$$

Le terme d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente la principale difficulté de la méthode, pour cela de nombreuses solutions ont été proposées afin de le définir. On est dans une situation semblable à celle du SCF où la résolution de ces équations se fait de façon itérative et ce depuis une densité électronique de départ. Bien que la forme exacte de la fonctionnelle de la densité est inconnue, la résolution des équations de Kohn et Sham reste la base des calculs DFT. Les équations à résoudre sont donc :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-21})$$

Avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-22})$$

Et

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2 \quad (\text{I-23})$$

4-5-3- L'approche locale de la densité

Dans une densité électronique variant lentement, Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière est constituée de la combinaison de deux fonctionnelles : celle d'échange et celle de corrélation.

La première est la conséquence du principe de Pauli et représente les interactions inter-électroniques, quant à la seconde, elle arrange instantanément le mouvement des électrons et les corrèle.

4-5-4- L'approximation de la densité locale (LDA Local Density Approximation ou LSDA Local Spin Density Approximation)

L'approximation de la densité locale suppose que le nuage électronique est uniforme à travers tout le système. La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend seulement de la densité électronique. Les méthodes basées sur cette approximation donnent une description des propriétés physiques des solides mais elles sont inefficaces pour le traitement des systèmes moléculaires où les électrons sont localisés.

4-5-5- L'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation)

La GGA développe l'expression de l'énergie d'échange (la principale source d'erreur en LDA). Elle considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point mais aussi de son gradient en considérant le non uniformité du gaz électronique. Les différents paramètres utilisés dans cette approximation ne sont pas ajustés à partir de valeurs expérimentales, mais sont déterminés à partir de diverses conditions. Toutes les conditions auxquelles doivent satisfaire les paramètres ont été données par Perdew *et al.* dans la référence [15].

De nos jours, les *fonctionnelles hybrides* sont les plus utilisées par les quantochimistes. Dans ce cas, la fonctionnelles d'échange est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de HF qui est non-local et une fonctionnelle d'échange DFT. La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) : B3LYP.

4-6- Les méthodes de la mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une méthode de calcul permettant la description des espèces chimique à l'échelle atomique. Apparue en 1930, la méthode est basée sur l'utilisation des équations de la mécanique Newtonienne.^[16] Le modèle représente les atomes par des sphères et les liaisons par des ressorts.

Elle est employée afin de déterminer la structure moléculaire ayant la configuration la plus stable.

Les méthodes de la mécanique moléculaire sont des méthodes empiriques. Chacune d'elles est caractérisée par un ensemble de paramètres dit champ de forces. Ces paramètres sont les constantes de force (raideur des ressorts), les longueurs de liaisons à l'équilibre, les angles de valence, les angles dièdres, les coefficients d'interactions, ... etc. L'énergie stérique (SE : strain energy) dans ce cas est la somme des différents potentiels d'interaction possibles entre les atomes. Elle est donnée par la relation suivante :

$$E_{SE} = \sum_{\text{liaisons}} E_{str}(l) + \sum_{\text{angles}} E_{bend}(\theta) + \sum_{\text{dièdres}} E_{tor}(\omega) + \sum E_{vdW} + \sum E_{\text{élect}} + \sum E_{\text{terme croisés}} \quad (\text{I-24})$$

Les différents termes constituant l'équation (I-24) sont définis brièvement en ce qui suit :

Le terme $E_{str}(l) = \sum k_l (l - l_0)^2$ exprime l'énergie d'élongation donnée pour les petites variations des longueurs de liaisons. Elle est régie par la loi de Hooke où k_l est analogue à une constante de raideur du ressort, l_0 est la longueur de liaison (du ressort) à l'équilibre et l est sa longueur après son élongation. Cette expression simple ne demande qu'une constante par type de liaison, mais ce n'est qu'une approximation : si on veut plus de précision, on peut prendre les puissances supérieures de l'expression, ou bien un potentiel de Morse.

Le second terme à définir est $E_{bend}(\varphi) = \sum k_\varphi (\varphi - \varphi_0)^2$ représentant l'énergie de flexion illustrant les variations des angles de valence. Dans cette relation k_φ représente la constante de force de flexion quant à φ_0 , c'est la valeur de l'angle de valence à l'équilibre.

Le terme énergétique de déformation des dièdres $E_{tors}(w) = (V_n/2)[1 + \cos(nw - w_n)]$. Représentant la dernière interaction liante entre quatre atomes consécutifs. Les angles dièdres w correspondent à la rotation autour d'une liaison. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison. Dans cette relation, V_n est la valeur de la barrière de rotation d'ordre n qui est le nombre de barrières. La formulation

correspondant à un angle dièdre impropre est $E=(1/2)k(w-w_0)$ avec w est l'angle formé par une liaison et un plan formé par les trois autres atomes.

Les termes d'énergie de van der Waals sont les potentiels intermoléculaires qui agissent entre atomes non directement liés car n'appartenant pas à la même molécule ou parce qu'ils sont trop éloignés sur la même molécule pour être impliqués dans une liaison covalente. Le modèle le plus classique est le modèle de Lennard-Jones $E(r)=(A/r^{12})-(B/r^6)$ avec une variante plus réaliste proposée par Buckingham $E(r)=A.exp(r/r_0)-(B/r^6)$. Ce sont des potentiels très dissymétriques faiblement attractifs et dont la répulsion est plus forte avec le modèle de Lennard-Jones qu'avec le modèle de Buckingham.

E_{el} représente les interactions coulombiennes entre deux atomes non liés qui est donné en fonction de la charge atomique par la relation $E_{el} = \sum q_1q_2 / r_{ij}$. Cette interaction peut être aussi exprimée en fonction des moments dipolaires des liaisons.

Enfin, le terme $E_{term-croisés}$ qui réunit toutes les interactions entre les différentes déformations. Il est indiqué par les termes *stretching-bending*, *torsion-stretching* et *bending-bending*.

Les méthodes de la mécanique moléculaire (MM) diffèrent selon le champ de forces utilisé auquel coïncide des formules de calculs spécifiques. Chacun de ces champs forces définit une application précise. Les plus répandus sont AMBER (développé par Kollman) ^[17], CHARMM (Karplus) ^[18], ECEPP (Scherega) ^[19] pour l'étude des protéines et MM2 ^[20], MM3 ^[21], MM4 ^[22] (Allinger *et al.*) qui sont adaptées pour l'étude des molécules organiques et OPLS/AA pour l'étude des phases condensées.

Comme toutes les méthodes de calculs, la mécanique moléculaire présente aussi certains avantages et inconvénients. Aussi, son plus grand atout étant la rapidité des calculs en raison de la simplification des équations par les différents champs de forces. Ceci donne la possibilité de traiter des systèmes moléculaires très volumineux. Son inconvénient majeur est qu'elle ne prend pas en compte la structure électronique donc inadaptée pour l'étude de la formation ou la rupture des liaisons.

5. Références

- [1] E. Schrödinger; *Ann. Physik* 78 (1926) 361.
- [2] M. born, J. R. Oppenheimer; *Ann. Physik* 84 (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree; "Wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. III. Term values and intensities in series in optical spectra." *Proc. Cambridge Philos. Soc. FIELD Full Journal Title:Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928) 426-37.
- [4] D. R. Hartree; "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods." *Proc. Cambridge Philos. Soc. FIELD Full Journal Title: Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1928) 89-110.
- [5] J. C. Slater; "Statistical exchange-correlation in the self-consistent field." *Advan. Quantum Chem.* 6 (1972) 1-92.
- [6] J. C. Slater; "Note on Hartree's Method." *Phys. Rev.* 35 (1930) 210-211.
- [7] A. Szabo, N. S. Ostlund; "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory" *Ed. McGraw-Hill, New York* (1989).
- [8] C. C. J. Roothan; *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 35.
- [9] P. Chaquin ; « Manuel de chimie théorique : application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire » (2000)
- [10] P. O. Löwdin; *Phys. Rev.* 97 (1955) 1474.
- [11] C. C. Møller, M. S. Plesset ; *Phys. Rev.* 46 (1934) 618.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham; *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [14] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends; *Phys. Rev.* 54 (1996) B5326.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [16] D. H. Andrews; *Phys. Rev.* 36 (1930) 544.
- [17] P. K. Weiner, P. A. Kollman; *J. Comput Chem.* 2 (1981) 287.
- [18] M. Karplus; *J. Comput Chem.* 4 (1983) 187.
- [19] F. A. Momany, L. M. Carruthers, R. F. McGuire, H. A. Scheraga; *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1595.
- [20] N. L. Allinger; *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [21] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J-H. Lii; *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8522.
- [22] N. L. Allinger, J-H. Lii; *J. comp. Chem. Soc.* 17 (1996) 642.

Chapitre III

Stockage

de l'Hydrogène Moléculaire dans les Fullerènes

1. Introduction

Dès la découverte des fullerènes, les avis se sont réunis sur le fait qu'ils pourraient constituer des matériaux de premier choix pour le stockage de l'hydrogène. De nombreuses études ont été effectuées en se focalisant sur l'utilisation de modèles approchés qui permettent de franchir les limites de l'expérimentale.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la capacité des fullerènes à stocker de l'hydrogène moléculaire. Nous aborderons la formation des complexes (H₂)_N@fullerènes en faisant une étude un peu plus détaillée dans le cas du C₆₀ tout en examinant les fluctuations énergétiques et les changements structuraux.

2. Méthodologie

Pour étudier les systèmes considérés, nous nous sommes appuyés sur l'utilisation des méthodes suivantes: B3LYP/3-21G, PM3 et MM2.

Le modèle B3LYP/3-21G a été utilisé pour étudier les structures géométrique et électronique du fullerène C₆₀. La méthode semi-empirique PM3 est utilisée pour l'optimisation des structures volumineuses des fullerènes. Le choix de cette méthode est justifié par sa capacité à traiter de systèmes pouvant comporter un grand nombre d'atomes en un temps relativement court. De plus, la méthode est accessible puisqu'elle est implantée dans le programme Gaussian 09^[1].

De nouveaux systèmes sont élaborés lors de l'encapsulation de l'hydrogène dans les fullerènes. Chaque système est constitué de plusieurs molécules ayant un moment dipolaire permanent et une charge électrique nuls. Ils sont donc caractérisés par la prédominance de forces faibles dues aux interactions de dispersion de London.

Ces interactions peuvent bien être traitées avec plusieurs méthodes, telle que les méthodes post-HF : la méthode couplé-clusters (CC), la méthode de perturbation Møller Plesset (MP) et la méthode des interactions de configurations (CI). Dans notre cas, les systèmes considérés sont constitués de plusieurs molécules indépendantes, il devient donc impossible d'utiliser ces méthodes post-HF. Des fonctionnelles DFT ont été développées pour tenir compte de ces interactions faibles de London, telle que les variantes M06 de Truhlar *et al.* et DFT-D de Grimme. Cependant, tenant compte des moyens mis à notre disposition et les délais impartis pour la réalisation de ce travail, nous ne sommes toujours pas en mesure d'utiliser ces méthodes.

Nous nous sommes proposés d'utiliser la méthode de la mécanique moléculaire, MM2,^[2] développé par Allinger en 1977. Ce champ de forces convient efficacement pour l'optimisation des systèmes à plusieurs particules indépendantes où il n'y a ni formation ni rupture de liaisons. Il décrit aussi bien les petites molécules que les systèmes volumineux. La méthode MM2 est accessible via le logiciel *Chem3D*.

Il est important de mentionner que les systèmes étudiés possèdent des surfaces d'énergies potentielles quasi planes présentant plusieurs minimas. La localisation du minimum global devient une tâche difficile. Les méthodes basées sur la mécanique moléculaire font varier les coordonnées atomiques d'une géométrie arbitraire et conduisent à l'obtention du minimum d'énergie potentiel et fournissent la géométrie d'équilibre du système, généralement, la plus proche de la structure de départ.

3. Résultats et discussion

Avant d'entamer l'étude de l'insertion des molécules d'hydrogène dans les fullerènes, il est évidemment nécessaire d'optimiser les structures géométriques de ces molécules *host*.

Les méthodes usuelles de la DFT, telle que la méthode hybride B3LYP, constituent actuellement les méthodes de choix pour l'optimisation des structures géométriques des molécules organiques. Nous nous sommes proposé de réaliser l'étude envisagée avec le modèle B3LYP/3-21G⁹. Après les premiers calculs effectués sur le C_{60} et le C_{70} il apparaît que les temps de calculs sont très longs, plus de huit jours, et impossible à exécuter pour les gros fullerènes programmés pour cette étude. Ceci, nous a incité à faire une étude comparative sur l'optimisation des structures géométriques des fullerènes avec la méthode semi-empirique au niveau PM3 et celle de la DFT au niveau B3LYP/3-21G. Cette comparaison permet de savoir si la méthode PM3, qui nécessite un temps de calcul beaucoup plus court que le modèle B3LYP/3-21G, conduit à des résultats acceptables quantitativement ou au moins qualitativement.

Les deux molécules de fullerènes (C_{60} et C_{70}) ont été optimisées aux niveaux PM3 et B3LYP/3-21G en utilisant Gaussian 09. Une optimisation au niveau MM2 est effectuée quand nous y incorporons des molécules d'hydrogène et ce pour connaître l'effet des deux méthodes sur les énergies de formations des complexes $(H_2)_N@fullerènes$, en utilisant Chem3D. Dans le tableau III-1, nous donnons les énergies de formation des complexes $(H_2)_N@fullerènes$. Ces résultats montrent que les deux méthodes d'optimisation utilisées conduisent pratiquement aux mêmes énergies de formations et nous permettent d'éliminer toute ambiguïté concernant la précision des résultats d'optimisation au niveau PM3.

⁹ La base 3-21G est une base gaussienne double zêta où : les orbitales atomiques de valence sont des gaussiennes contractées (GC) en 3 gaussiennes primitives (GP) et les orbitales atomiques internes sont représentées par 2GC l'une est formée de 2GP et l'autre de 1GP

Tableau III-1 Calcul des énergies de formation des complexes déterminées au niveau MM2 ($(H_2)_N@fullerènes$ (pour des structures de C_{60} et C_{70} optimisées aux PM3 et B3LYP/3-21G)

N	C_{60}		C_{70}	
	PM3	B3LYP	PM3	B3LYP
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	-0.18	-0.19	-0.21	-0.21
5	5.71	5.71	2.45	2.43
10	29.93	29.93	17.63	17.60
15	66.42	66.40	43.91	43.89

3-1- Etude structurale du C_{60}

3-1-1- La structure géométrique

Le C_{60} est un plan de graphite refermé sur lui-même dans des conditions bien particulières.^[3] C'est une molécule sphérique composée de 12 pentagones et 20 hexagones et appartient au groupe ponctuel spécial de symétrie I_h .

La structure géométrique du C_{60} a été optimisée avec la méthode B3LYP/3-21G. Le calcul de fréquences montre que la structure obtenue est belle et bien celle de l'état fondamental ; toutes les fréquences sont réelles. Les résultats des optimisations montrent que le fullerène C_{60} a un rayon de 3.555Å et possède deux types de liaisons:

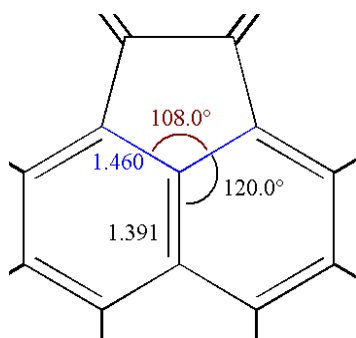
- 30 quasi-doubles liaisons situées entre deux hexagones, dites liaisons [6,6] de longueur 1.391Å,
- 60 simples liaisons situées entre un hexagone et un pentagone, dites liaisons [5,6], de longueur 1.460Å.

Les valeurs dans le tableau III-2 montrent une bonne concordance entre nos résultats et ceux de la littérature. L'angle dièdre formé entre les plans de deux hexagones est de 138.2° et celui entre un hexagone et un pentagone : 142.6°. Pour les angles de valence, deux valeurs ont été recensées : à l'intérieur des pentagones, ils sont de 108.0° et à l'intérieur des hexagones, ils sont de 120.0°, cf. figure III-1.

Tableau III-2 Analyse comparative avec les résultats de la littérature. Toutes les valeurs sont données en Å.

	Nos résultats : B3LYP/3-21G	Réf. (4) (a)	Réf. (5) (b)	Réf. (6) (c)
Liaison [6,6]	1.391	1.401	1.390	1.45±0.075
Liaison [5,6]	1.460	1.458	1.460	1.40±0.015
Le diamètre du C ₆₀	7.110	/	/	7.1±0.07

(a) Mesure par diffraction électronique à l'état gazeux, (b) Diffusion **énergique** à haute énergie, (c) RMN ¹³C.



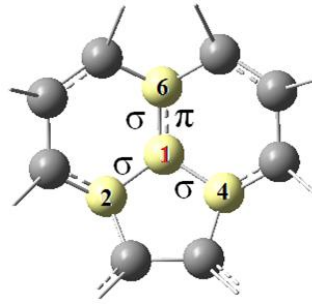
L'angle dièdre formé entre les plans :
De deux hexagones : 138.2°
D'un hexagone et un pentagone : 142.6°

Figure III-1:

Paramètres géométriques obtenus lors de l'optimisation du C₆₀ au niveau B3LYP/3-21G.

3-1-2- La structure électronique

Pour Kroto, Curl et Smalley, le carbone est un élément particulier du tableau périodique et son hybridation encourage la formation d'une structure cage.^[7] La structure sphérique icosaédrique du C₆₀ impose aux atomes de carbones à avoir une structure non planaire. Les orbitales atomiques subissent donc une tension provoquée par cette nouvelle géométrie. Ainsi, les atomes de carbone ne sont ni hybridés sp^2 ni sp^3 . Afin de trouver l'hybridation exacte de ces orbitales, nous avons fait recours à une analyse NBO (Natural Bond Orbital). Dans cette approche orbitale, nous pouvons en effet obtenir un schéma plus détaillé des orbitales moléculaires nous permettant d'en déduire la structure de Lewis pour la molécule C₆₀.



$$\sigma_{1-2} = 0.7071 (sp^{2.15})_{C1} + 0.7071 (sp^{2.15})_{C2}$$

$$\sigma_{1-4} = 0.7071 (sp^{2.15})_{C1} + 0.7071 (sp^{2.15})_{C4}$$

$$\sigma_{1-6} = 0.7071 (sp^{1.75})_{C1} + 0.7071 (sp^{1.75})_{C6}$$

$$\pi_{1-6} = 0.7071 (p)_{C1} + 0.7071 (p)_{C6}$$

Figure III-2 :

Les différentes liaisons formées entre les atomes de C dans le C₆₀. Les liaisons C1—C4 et C1—C2 sont des liaisons [5,6] de longueur 1.460 Å. La liaison C1—C6 est de type [6,6] de longueur 1.391 Å.

Les résultats obtenus de l'étude NBO avec le modèle B3LYP/3-21G montrent que:

- tous les atomes de carbone sont équivalents et trivalents.
- chaque carbone effectue trois liaisons σ et une liaison π correspondant à quatre (04) orbitales moléculaires liantes, cf. figure III-2.
- Les orbitales moléculaires liantes σ sont doublement occupées, alors que l'orbitale moléculaire liante π est occupée à $1.65163e$ et le reste des électrons, soit $0.34632e$, est porté par l'orbitale moléculaire anti liante π^* .

L'orbitale moléculaire représentant la liaison C1—C2 est de caractère σ . Celle-ci est une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques hybrides :

$$\sigma_{1-2} = 0.7071 (sp^{2.15})_{C1} + 0.7071 (sp^{2.15})_{C2}$$

Les orbitales atomiques de C1 et C2 engagées dans la liaison sont toutes les deux des orbitales hybrides $sp^{2.15}$ (soit : 31.74% de caractère s et 68.26% de caractère p). Le même type d'orbitale hybride est aussi observé dans le cas de la liaison C1—C4 :

$$\sigma_{1-4} = 0.7071 (sp^{2.15})_{C1} + 0.7071(sp^{2.15})_{C4}$$

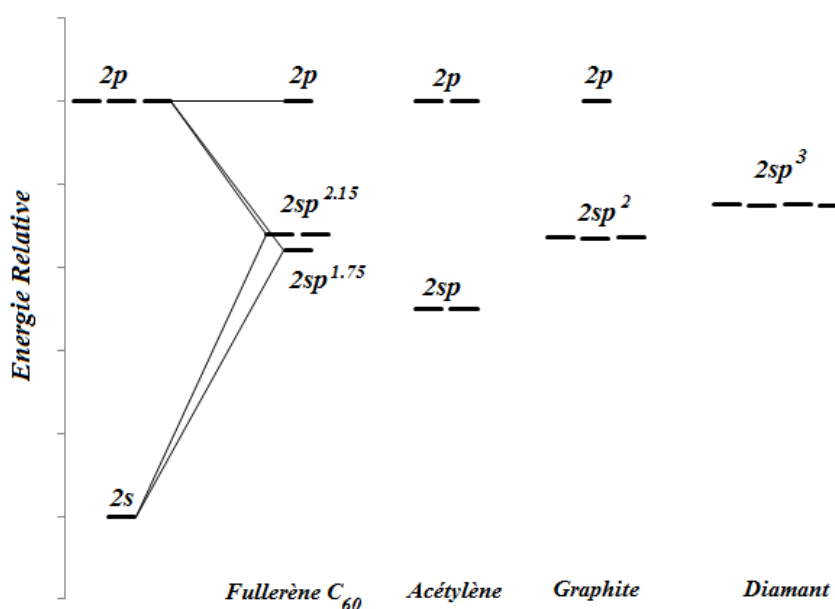
Cependant, on assiste à la formation d'une liaison double entre C1 et C6. Une liaison σ formée par une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques hybridées $sp^{1.75}$ (soit : 36.38% de caractère s et 63.62% de caractère p) et une liaison π formée par l'interaction de deux orbitales atomiques pures p_{C1} et p_{C6} :

$$\sigma_{1-6} = 0.7071 (sp^{1.75})_{C1} + 0.7071(sp^{1.75})_{C6}$$

$$\pi_{1-6} = 0.7071 (p)_{C1} + 0.7071(p)_{C6}$$

Aussi, d'après ces résultats, les quatre orbitales de valence $2s$ et $2p$ de chaque atome du carbone du C₆₀ se sont hybridées pour former : 2 orbitales atomiques hybridées $sp^{2.15}$, une orbitale atomique hybridée $sp^{1.75}$ et une orbitale atomique p pure, cf. schéma III-1.

Schéma III-1. Représentation des différents états d'hybridation du carbone

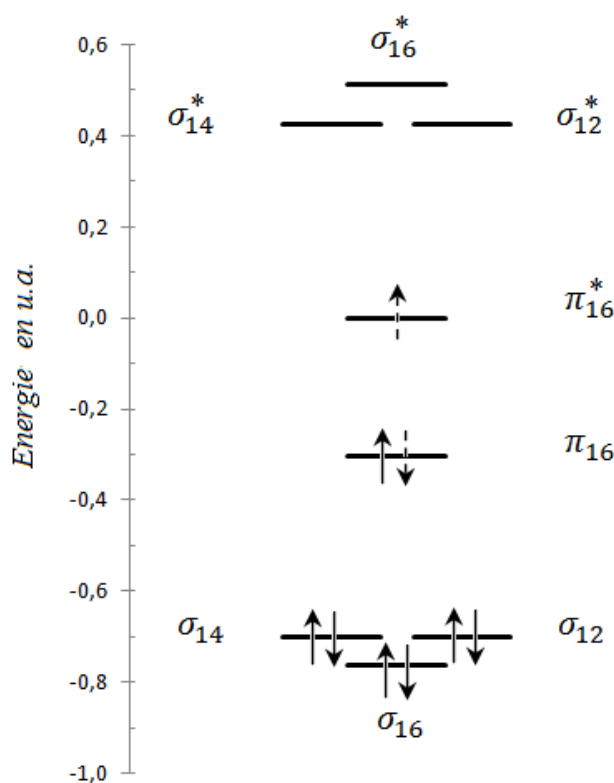


Haddon a calculé le caractère d'hybridation des orbitales des atomes de carbone du fullerène C₆₀.^[8] Il a montré que l'hybridation de cette nouvelle forme allotropique se situe entre celle du graphite (sp^2) et celle du diamant (sp^3). Selon Haddon, Brus et

Raghavachari le caractère exact des orbitales hybrides du carbone dans la molécule C_{60} serait $sp^{2.28}$ [9].

Chaque orbitale atomique du carbone participe alors à quatre orbitales moléculaires liantes σ_{1-2} , σ_{1-4} , σ_{1-6} et π_{1-6} . L'analyse NBO montre que l'orbitale anti-liante π_{1-6}^* est partiellement occupée. Ces résultats sont représentés dans le schéma III-2.

Schéma III-2. Le diagramme énergétique autour d'un atome de carbone lié à ses trois voisins.



3-2- Etude de l'insertion de l'hydrogène moléculaire dans le C_{60}

Après l'optimisation de la structure du C_{60} au niveau PM3, nous incorporons progressivement des molécules d'hydrogène à l'intérieur de sa cavité. Au-fur-et-à-mesure que le nombre de molécules incorporées augmente, les énergies stériques des complexes $(H_2)_N@C_{60}$ optimisés au niveau MM2 sont notées. Nous reproduisons l'opération pour la même valeur de N et pour différentes structures de départ autant de fois que possible tout en notant les énergies stériques des complexes obtenus. Ceci nous

conduit à l'obtention de plusieurs structures de clusters d'hydrogène pour le même complexe. Il est aussi important de noter que pour un même nombre d'hydrogène inséré, la structure dotée de la plus basse énergie est retenue pour représenter la structure la plus stable. Dans ce qui suit, nous étudierons la variation des énergies des complexes (H₂)_N@C₆₀ ainsi que les changements structuraux en fonction du nombre d'hydrogène insérés à l'intérieur de la cavité du C₆₀.

3-2-1- Variation de l'énergie de formation du complexe (H₂)_N@C₆₀

Pour bien comprendre l'effet de l'incorporation de molécules d'hydrogène à l'intérieur de la cavité du C₆₀, nous nous sommes proposé d'étudier les fluctuations énergétiques engendrées par l'ajout de celles-ci. La variation de l'énergie de formation des complexes (H₂)_N@C₆₀ en fonction du nombre de molécules hydrogène insérées à l'intérieur de sa cavité sont représentées dans la figure III-3. Cette énergie stérique de formation est donnée par la relation suivante, où *N* représente le nombre de molécules d'hydrogène insérées à l'intérieur de la cavité du C₆₀:

$$E_f(\text{complexe}) = [E_{\text{stérique}}((\text{H}_2)_N @ \text{C}_{60})] - [E_{\text{stérique}}(\text{C}_{60}) + N \times E_{\text{stérique}}(\text{H}_2)]$$

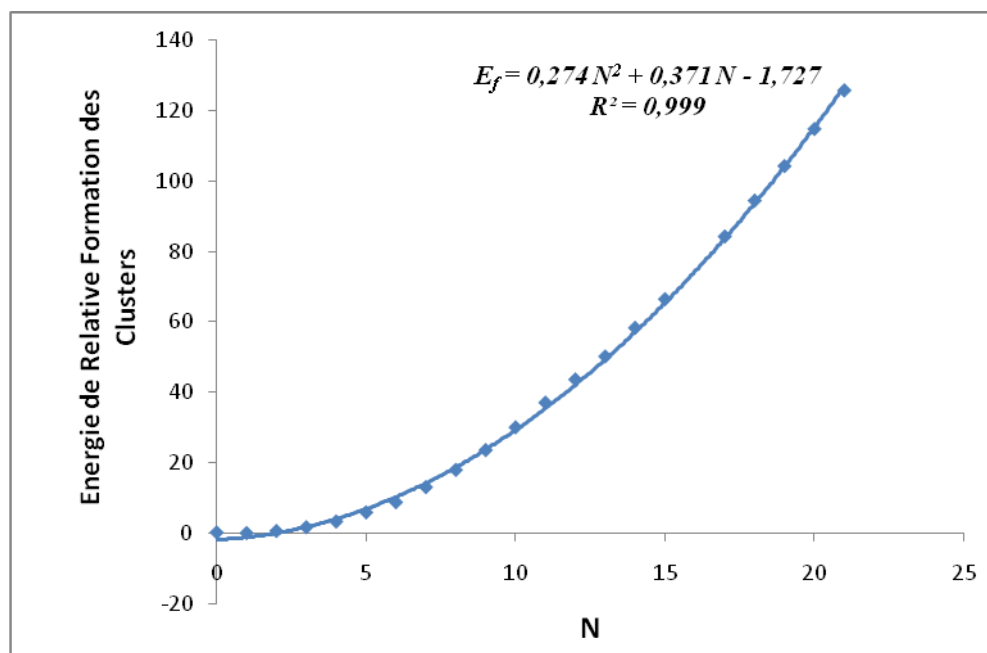


Figure III-3

Variation de l'énergie relative de formation des complexes (H₂)_N@C₆₀ en fonction de *N*

D'après cette figure, l'énergie de formation du complexe varie en fonction polynomiale d'ordre 2 de N selon la relation $E_f = 0,274 N^2 + 0,371 N - 1,727$. Dans une étude réalisée sur le fullerène $B_{36}N_{36}$, l'énergie de formation des complexes $(H_2)_N@B_{36}N_{36}$ suit une fonction croissante de second degré.^[10]

L'encapsulation de la première molécule hydrogène dans la cavité du C_{60} engendre la stabilisation de la structure du complexe $(H_2)_1@C_{60}$. Cette stabilisation est due à l'apparition des interactions entre les deux molécules ainsi qu'au fait que le volume de la cavité du C_{60} est assez grand pour permettre à la molécule d'hydrogène de bien se positionner. D'autre part, des forces attractives entre la molécule d'hydrogène et les parois du C_{60} assurent la stabilité de la structure, faisant en sorte que le complexe soit plus stable que les deux molécules prises séparément.

L'énergie de formation E_f du complexe augmente avec le nombre de molécules d'hydrogène incorporées et ceci conduit à la déstabilisation du complexe. A l'origine de cette déstabilisation on trouve les interactions répulsives entre les différentes molécules, les molécules d'hydrogène et le C_{60} , qui augmente progressivement.

La figure III-4 montre que l'énergie moyenne d'insertion d'une molécule d'hydrogène dans le C_{60} augmente avec le nombre de molécules à encapsuler. Autrement dit, le coût énergétique d'insertion des dihydrogènes augmente avec le nombre de molécules encapsulées selon la relation $\bar{E}_f = 0.319 \times N - 0.349$ (eV). L'accroissement des forces répulsives entre les différentes espèces chimiques est à l'origine de l'élévation des coûts énergétique. Dans une étude similaire, Barajas-Barraza et Guirado-Lopez^[11] ont montré que l'énergie d'insertion par atome d'hydrogène dans le C_{60} et le C_{82} augmente d'une manière parabolique.

La procédure d'incorporation de molécules d'hydrogènes est arrêtée quand des molécules s'échappent de la cavité du C_{60} . A partir de ce moment là, on dit que la cavité du C_{60} n'a plus d'espace pour accueillir une autre molécule. Nous montrons dans la figure III-5, une molécule qui s'échappe de la cavité du C_{60} en incorporant 25 molécules d'hydrogène.

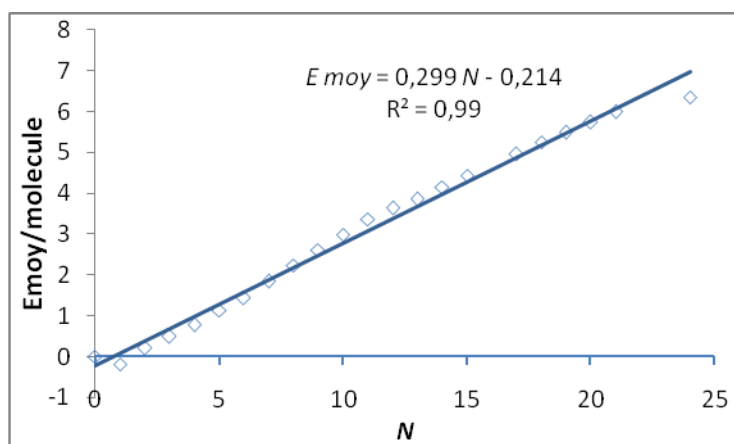


Figure III-4

L'énergie d'insertion par molécule d'hydrogènes pour le complexe $(H_2)_N@C_{60}$ en fonction de N

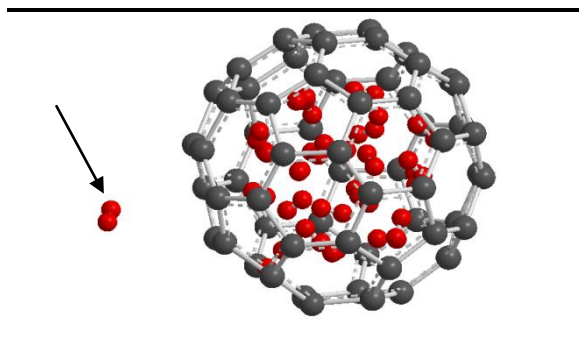


Figure III-5

Représentation d'une cavité du C_{60} débordante d'hydrogène des complexes $(H_2)_{25-1}@C_{60}$.

3-2-2-La variation des longueurs de liaison moyennes HH et CC en fonction de N

Les énergies de formations dans ces complexes sont principalement dues aux interactions de dispersion de London entre les molécules d'hydrogène et le fullerène. Aussi, lors de l'ajout successif de molécules d'hydrogène dans le C_{60} , les liaisons HH doivent se resserrer pour occuper moins d'espace et les liaisons CC doivent s'allonger pour développer un espace supplémentaire et contenir les molécules excessives de l'hydrogène. Ce comportement structural se fera formellement dans le but de diminuer les tensions entre les différentes molécules du système, abaisser son énergie et donc réduire sa déstabilisation.

Les variations des longueurs de ces deux types de liaison HH et CC sont montrées dans les figures III-6 et III-7 suivantes.

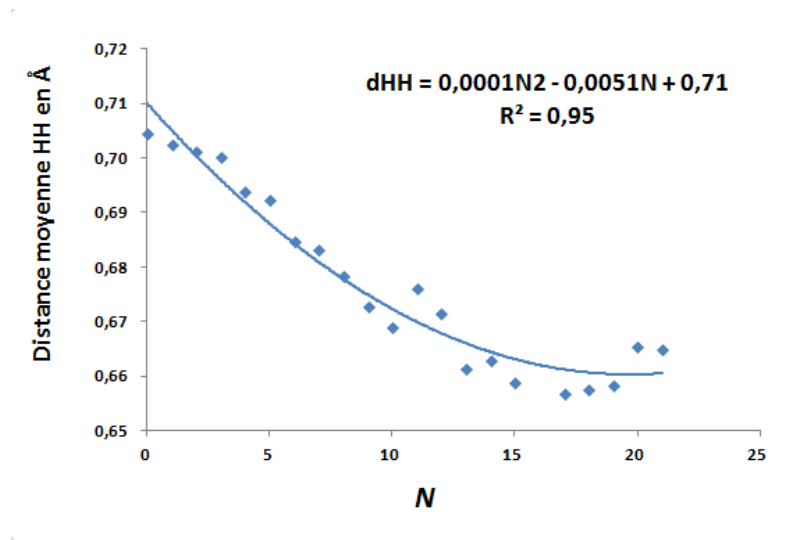


Figure III-6

La variation de la longueur moyenne de liaison HH dans les complexes $(H_2)_N@C_{60}$ en fonction de N.

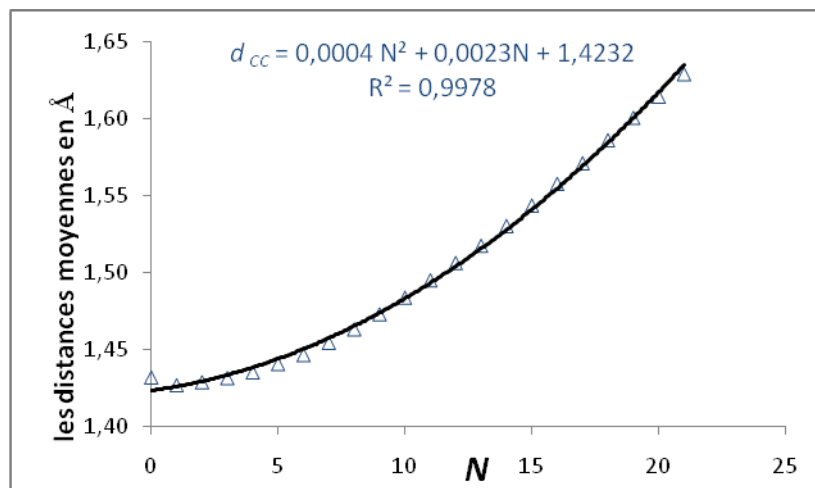


Figure III-7

Variation des distances moyennes C—C dans les complexes $(H_2)_N@C_{60}$ en fonction de N.

Dans le tableau III-3, nous donnons l'élongation moyenne des liaisons CC en fonction de N . L'expression de différentes déformations des liaisons CC en termes de valeur, nous renseigne sur les changements que subit la géométrie du C_{60} . Ainsi, nous remarquons que l'ajout des deux premières molécules d'hydrogène provoque la contraction des liaisons CC. Cette contraction est due à la prédominance des forces attractives entre les molécules d'hydrogène et les parois internes du C_{60} .

Au bout de trois molécules d'hydrogène, un équilibre quasi-statique est établi entre les forces régissant le système moléculaire. L'insertion de la troisième molécule ramène la géométrie du C_{60} à sa structure sphérique de départ. Nous concluons qu'avec seulement trois molécules encapsulées la structure du C_{60} ne subit aucune modification. Cependant, tout ajout ou soustraction de molécules provoque une altération de la forme sphérique.

L'insertion de la quatrième molécule d'hydrogène déséquilibre la structure du C_{60} provoquant une élongation des longueurs de liaison CC. L'extension des liaisons s'explique par une prédominance des forces répulsives et l'intensification des pressions exercées par les dihydrogènes sur les parois internes du C_{60} .

Les longueurs de liaison CC, soumises aux différentes contraintes du système, s'exprime par une contraction, le retour à l'état initial (géométrie sphérique) et en fin une succession d'élongations.

Tableau III-3. *L'élongation moyenne des liaisons CC du fullerène C_{60} en fonction de N .*

N	L'élongation moyenne des liaisons CC en Å
0	0.000
1	-0.005
2	-0.003
3	0.000
4	0.003
9	0.041
10	0.052
16	0.126
18	0.155

Au cours des précédentes études, l'optimisation a été effectuée avec une méthode de la mécanique moléculaire (champ de forces MM2) qui ne prend pas en compte la rupture des liaisons. Ainsi, nous avons opté pour une optimisation de quelques complexes du C_{60} avec la méthode semi-empirique (UPM3) afin de savoir à quel moment observera-t-on une rupture de liaisons ? Nous avons réalisé des calculs sur des complexes $(H_2)_N@C_{60}$ avec $N=20, 21, 22, 23$ et 24 . Au bout d'une semaine de calcul, seuls les cas de $N=20$ et 22 ont convergés. Les résultats, représentés dans la figure III-8, montrent qu'il n'y a pas de rupture de liaison ni de molécules d'hydrogène qui sortent de la cage ou qui se colle à la cavité interne du fullerène.

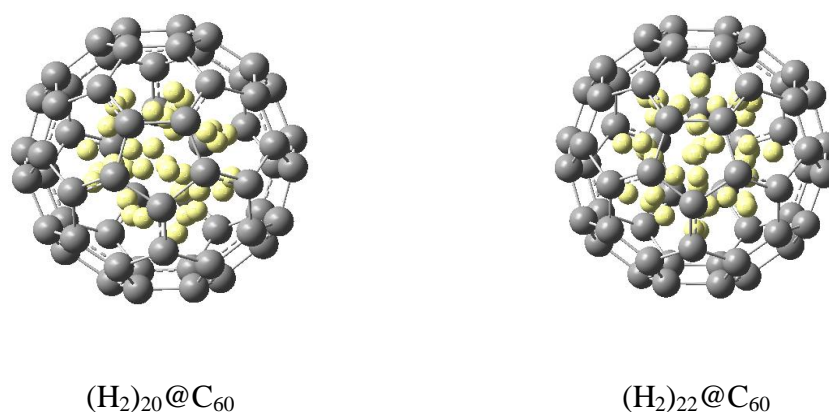


Figure III-8.

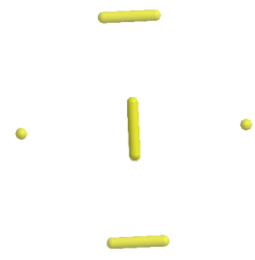
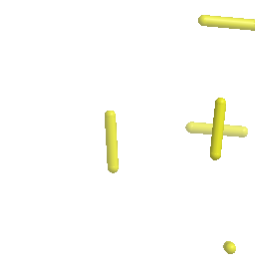

Structures des complexes $(H_2)_{20}@C_{60}$ et $(H_2)_{22}@C_{60}$ obtenues au niveau UPM3.

3-2-3- Agrégation des molécules d'hydrogène dans le C_{60}

L'optimisation de la structure du complexe $(H_2)_N@C_{60}$ organise et décrit l'emplacement des molécules d'hydrogène à l'intérieur de la cavité de ce fullerène. Ceci conduit à la formation d'agrégats moléculaires $(H_2)_N$ ayant des structures versatiles.

Lors de l'optimisation des complexes $(H_2)_N@C_{60}$, on assiste à la formation de plusieurs agrégats. La structure des agrégats moléculaires formés pour $N=6$ sont rassemblée dans le tableau III-4.

Tableau III-4. Structures des agrégats (H₂)₆ formés à l'intérieur du C₆₀, leurs énergies de formation relatives E_f (en kcal/mol) et leurs groupes ponctuels de symétrie (GPS).

			
GPS	D _{2h}	D ₂	D ₂
E _f	0.00	2.63	3.34

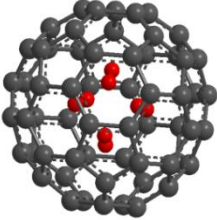
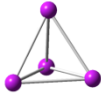
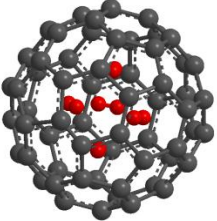
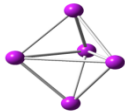
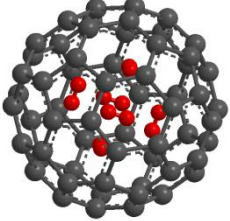
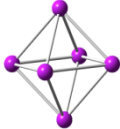
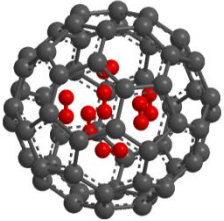
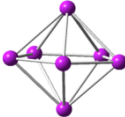
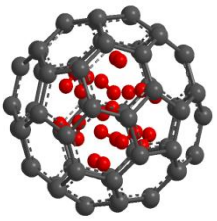
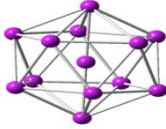
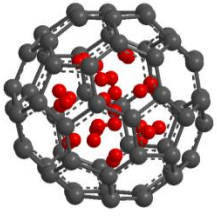
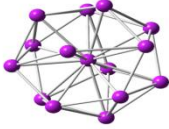
Dans le tableau ci-dessous, nous présentons quelques-unes des structures des agrégats formés lors de l'optimisation des complexes (H₂)_N@C₆₀ pour N= 4, 5, 6, 7 et 15, leurs énergies de formation ainsi que leurs groupes ponctuels de symétrie. Les sphères désignent les centres de masses des molécules du dihydrogène. Nous pouvons donc constater, d'après ce tableau, que la répartition des molécules d'hydrogène à l'intérieur du creux du C₆₀ dépend essentiellement du volume de ce dernier et du nombre de molécules d'hydrogène que nous y incorporons.

3-2-4- Le pourcentage massique wt%

Le Département de l'Energie des Etats Unies (DOE) a fixé les conditions nécessaires que doit satisfaire un matériau de stockage de l'hydrogène pour qu'il soit commercialisable. Parmi ces conditions, qui sont citées en détail dans l'introduction de ce mémoire, la capacité massique du matériau doit être au moins de 9%. Ceci convient à dire que le nombre minimal de molécules d'hydrogène qui doit être stocké dans une cage de masse molaire **M**, pour satisfaire ce taux de 9%, est donné par la relation :

$$N = 0.045 \times M$$

Tableau III-5. Structures des agrégats $(H_2)_N$ formés à l'intérieur du C_{60} , leurs énergies de formation E_f (en eV) et leurs groupes ponctuels de symétrie (GPS) en ne considérant que les centres de masse des molécules d'hydrogène.

N	E_f	GPS	$(H_2)_N@C_{60}$	$(H_2)_N$
4	3.11	T_d		
5	5.17	D_{3h}		
6	8.59	O_h		
7	12.91	D_{5h}		
13	50.11	I_h		
15	66.42	C_{6v}		

Les nanomatériaux en générale et les fullerènes en particulier sont très intéressants pour le stockage de l'hydrogène par le fait qu'ils sont stables à température ambiante, leur synthèse est maîtrisée et sont facilement modelable.

Nous avons pu mettre 24 molécules d'hydrogène dans le C_{60} . Ceci représente un pourcentage massique de 6.25%. Un taux qui est tout de même très proche de celui de l'hydrogène liquide (6.5%).

Dans l'intention d'explorer davantage le phénomène d'insertion de molécules d'hydrogène dans les fullerènes et les nanotubes, nous nous sommes proposés d'élargir la cavité du C_{60} en y ajoutant au centre des anneaux de dix atomes de carbone à chaque fois, cf. figure III-9. L'ensemble de molécules cages obtenu est : C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et C_{160} .

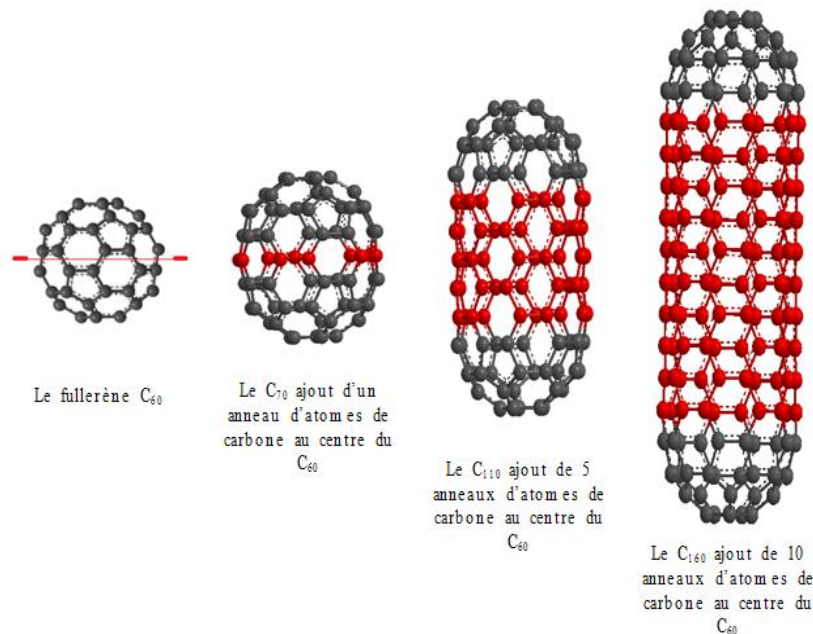


Figure III-9.

Quelques fullerènes de taille et morphologie différentes issues d'ajout d'anneaux d'atomes de carbone au centre du C_{60} .

3-3- Etude de l'insertion de molécules d'hydrogène dans les fullerènes C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et C_{160} en fonction de N

Les résultats obtenus suggèrent que le C_{60} ne présente pas un bon moyen de stockage à défaut qu'il ne satisfait pas les recommandations du DOE. Ceci nous a

incités à étirer cette molécule dans le but d'élargir sa cavité et augmenter le pourcentage massique.

3-3-1- Variation de l'énergie de formation du complexe $(H_2)_N@fullerènes$

Tout comme dans le cas du C_{60} , successivement des molécules d'hydrogène sont incorporées à l'intérieur des cavités des fullerènes considérés. Les molécules de ces fullerènes ont été optimisées au niveau PM3 et un calcul de fréquences suit nécessairement l'optimisation pour vérifier que ce sont bien des structures à l'état fondamentale. L'optimisation des complexes $(H_2)_N@fullerène$ a été réalisée au niveau MM2. Pour chaque valeur de N plusieurs optimisations sont réalisées sur différentes géométries de départ afin de déterminer la structure du complexe la plus stable et les énergies stériques obtenues sont notées.

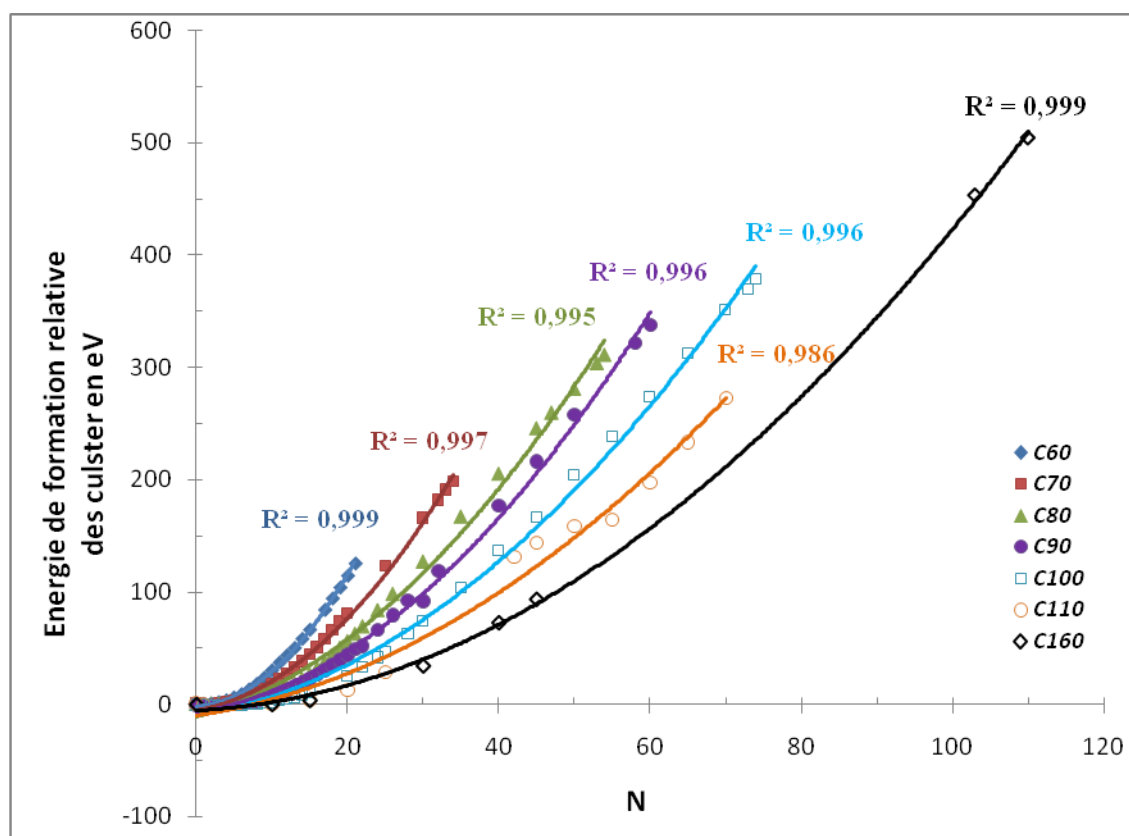


Figure III-10

Variations, en fonction de N , des énergies de formation des complexes lors d'insertion de molécules d'hydrogène dans les différents fullerènes considérés.

Nous traçons dans la figure III-10, les variations des énergies de formations des complexes lors de l'insertion de molécules d'hydrogène dans le C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et C_{160} en fonction de N . Cette figure montre qu'au début, lors de l'insertion des premières molécules d'hydrogène, une diminution des énergies de formation des complexes est observée. Cette dernière est due à l'apparition de forces attractives entre les molécules H_2 et entre celles-ci et les parois internes des fullerènes imposant une certaine stabilité aux complexes $(H_2)_N@fullerène$.

Une fois que l'énergie du complexe le plus stable est atteinte, l'ajout d'autres molécules d'hydrogène déstabilise le système. Nous assistons alors à une augmentation des énergies de formations due à l'accroissement des interactions répulsives entre les différentes molécules du complexe. La succession d'ajout de molécules d'hydrogène déstabilise de plus en plus le complexe et engendre une augmentation accélérée des énergies de formation.

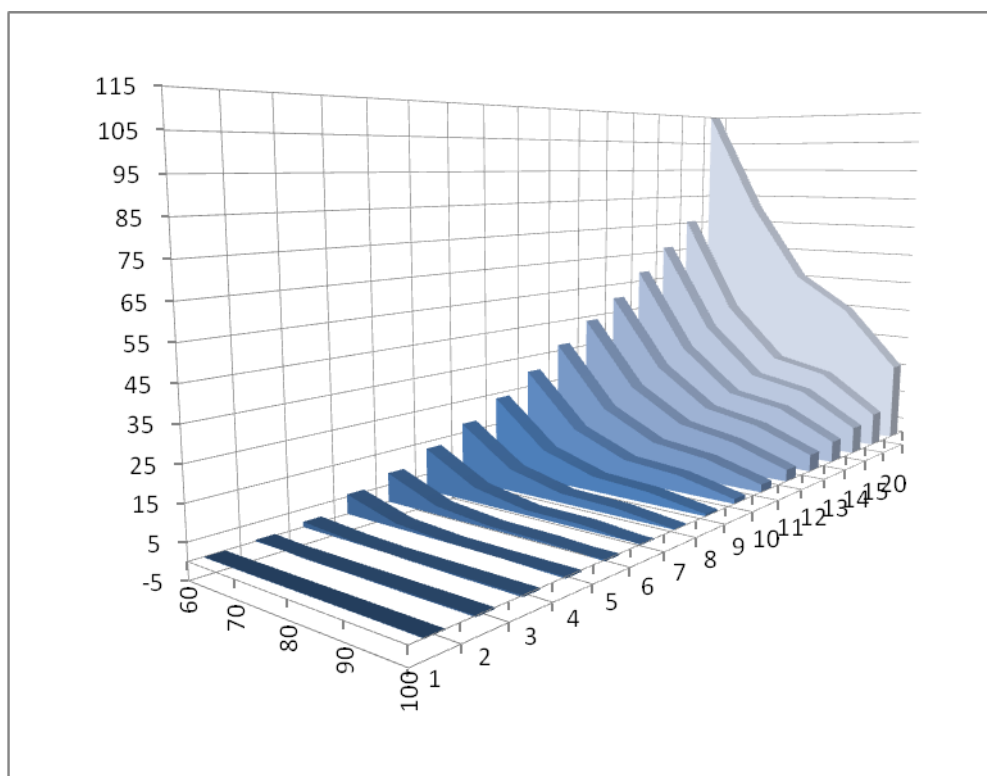


Figure III-11 :
Variation des énergies de formation de complexes $(H_2)_N@fullerène$ en fonction de N

Nous représentons également, dans la figure III-11, ces variations d'énergies en fonction du nombre de molécules d'hydrogène incorporées ainsi qu'en fonction du nombre de carbone formant les différents fullerènes pour bien illustrer l'effet du volume de la cavité sur la capacité de stockage des fullerènes tout en donnant les gammes d'énergies.

Une étude faite sur des fullerènes non carbonés $B_{36}N_{36}$, montre que l'énergie de formation des complexes $(H_2)_N@B_{36}N_{36}$ croit suivant une loi polynomiale d'ordre 2.^[10] Les courbes représentant les énergies de formation des complexes $(H_2)_N@$ fullerène ont la même allure parabolique que les complexes $(H_2)_N@B_{36}N_{36}$ et sont régies toutes les deux par une polynomiale de second degré.

3-3-2- Variation des longueurs de liaison moyennes HH et CC en fonction de N

D'après nos résultats, les molécules d'hydrogène stockées auraient de différentes variations des longueurs de liaison moyennes HH d'un fullerène à un autre. En effet, pour un même nombre de molécules insérées, une importante contraction de ces liaisons est observée dans les petites cavités : C_{60} , C_{70} et C_{80} . Ceci s'explique par les fortes pressions appliquées sur les molécules d'hydrogène dans ces cas par les parois des fullerènes. Quand le volume de la cavité est important, les molécules d'hydrogène ne s'encombrent pas ce qui entraîne de léger raccourcissement des liaisons H—H, cf. figure III-12. Cependant, plus la quantité du dihydrogène est importante à l'intérieur de la cavité, plus cette contraction augmente jusqu'au moment où les liaisons H—H ne peuvent plus se raccourcir. Dans ce cas, un palier est observé dans la figure et au delà tout ajout de molécules ne sera pas influant puisqu'elles sortent de la cavité et ceci a été représenté dans la figure III-13.

Sun, Wang et Jena^[15], dans leurs études sur le stockage de l'hydrogène moléculaire dans la cavité de $B_{36}N_{36}$, ont constaté qu'au bout de 20 dihydrogènes des molécules s'échappent de la cage. Ils ont aussi montré que l'insertion de 36 molécules engendre l'altération de la structure de la cage du $B_{36}N_{36}$. Quant à notre cas, il n'y a pas d'altération de la structure et le nombre à partir duquel les molécules d'hydrogène s'échappent de la cavité dépasse les 20 molécules et ce pour C_{60} .

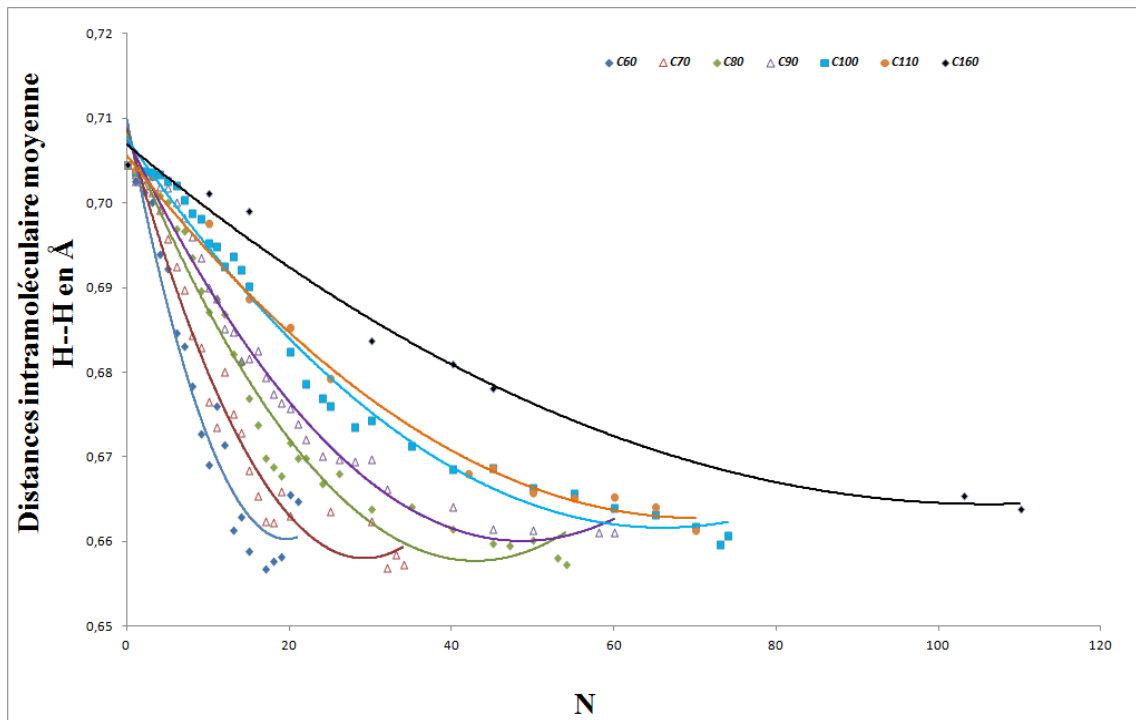


Figure III-12 :

Variations des distances intramoléculaires moyennes H—H dans C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et dans le C_{160} en fonction de N .

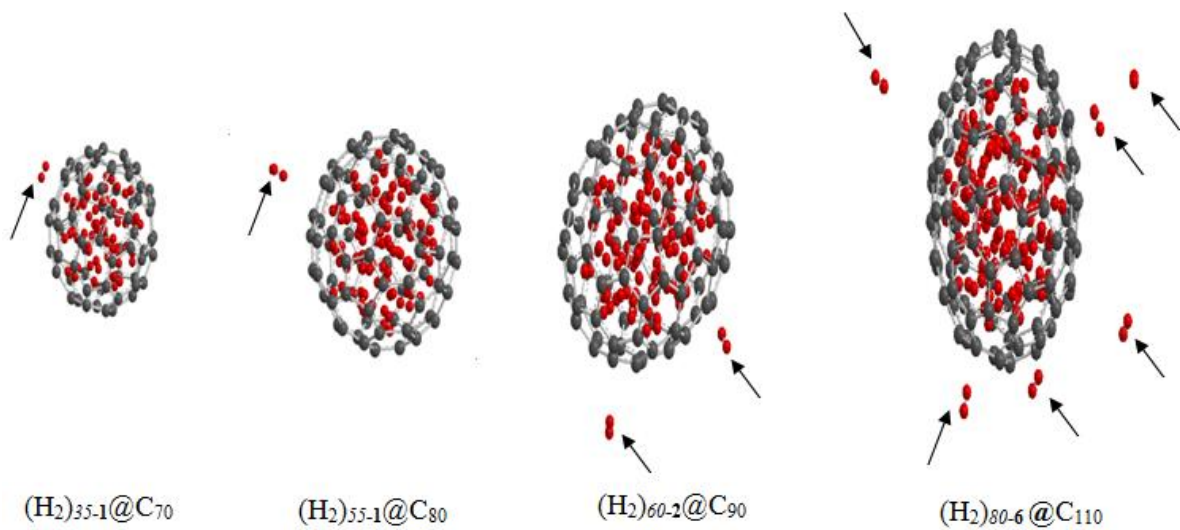


Figure III-13.

Représentation de quelques complexes saturés où les hydrogènes s'échappent des cavités.

Afin de distinguer l'effet de l'encapsulation des molécules d'hydrogène sur les parois de fullerènes étudiés, nous avons tracé les longueurs de liaison moyennes C—C en fonction de N dans la figure III-14. Celle-ci montre l'augmentation des distances moyennes avec l'accroissement du nombre d'hydrogènes et ce pour tous les fullerènes.

Dans le cas des plus petits des fullerènes étudiés, une augmentation rapide des distances C—C est observée. Celle-ci est due aux fortes interactions répulsives entre les molécules d'hydrogène et les pressions exercées par celle-ci sur les parois des fullerènes. Les mêmes constatations ont été faites pour les autres molécules, en l'occurrence le C_{160} qui est le plus grand fullerène étudié. Cependant, l'expansion des liaisons résultant de l'augmentation du nombre de molécules d'hydrogène est d'autant plus grande que le fullerène est petit. Nous pouvons ainsi dire que la taille des fullerènes est inversement proportionnelle à l'élongation des liaisons C—C. Ces observations accentuent l'idée que la capacité de stockage d'un fullerène est liée à sa taille plus précisément au volume de sa cavité.

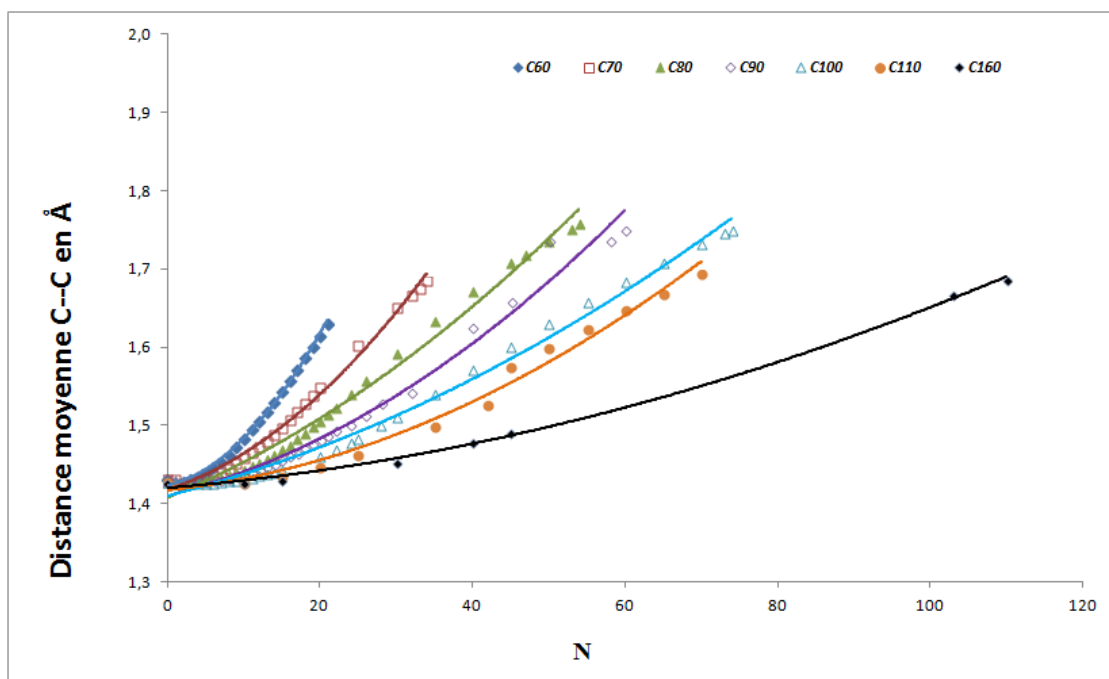


Figure III-14.

Variations des distances intramoléculaires moyennes C—C dans C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et dans le C_{160} en fonction de N

3-3-3- Structures géométriques des agrégats formés dans la cavité des fullerènes

Dans la figure III-15, ci après, nous présentons quelques-unes des structures des agrégats $(H_2)_N$ issues de l'optimisation des complexes $(H_2)_N@fullerènes$ ainsi que leurs groupes de symétries pour $N = 4, 5$ et 6 dans le C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} et dans le C_{110} . Dans l'ensemble, nous pouvons constater que la disposition des molécules d'hydrogène à l'intérieur du creux des fullerènes (C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} et C_{110}) ainsi que la structure des agrégats moléculaires dépendent essentiellement du volume et de la forme de ce dernier ainsi que du nombre de molécules d'hydrogène que nous y incorporons.

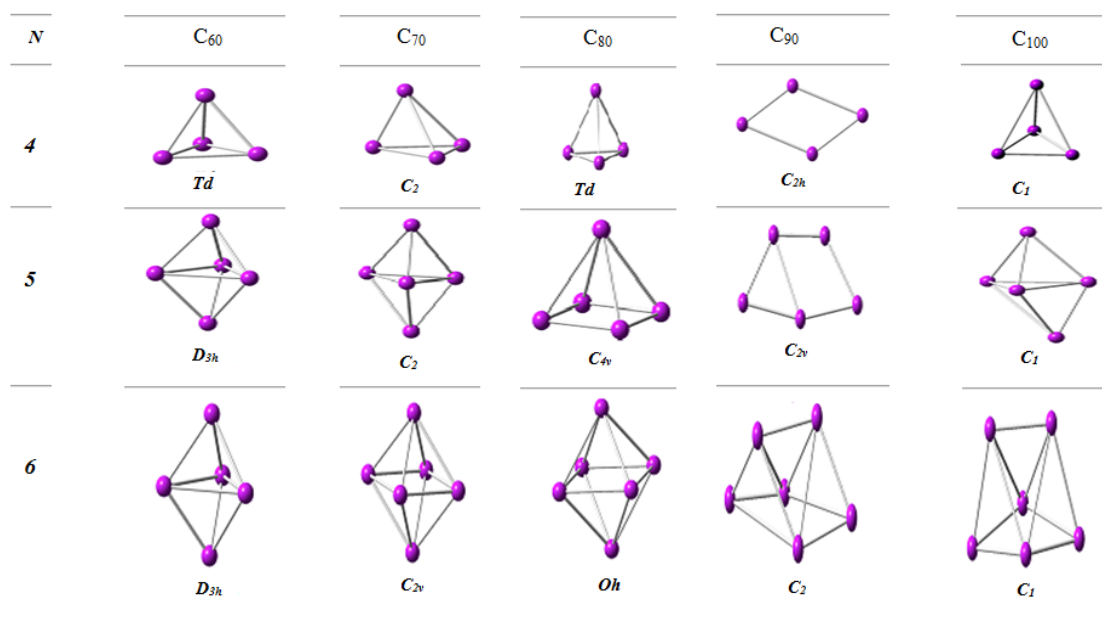


Figure III-15.

La structure et les groupes de symétrie des agrégats $(H_2)_N$ formés lors de l'optimisation des complexes $(H_2)_N@fullerènes$ pour les valeurs de 4, 5 et 6 de N .

3-3-4- Les pourcentages massiques wt%

L'idée d'élargir la cavité du C_{60} , pour atteindre le pourcentage massique fixé par le Département Américain de l'Energie (US DOE), est une remarquable initiative. Effectivement, le concept supposant que l'élargissement de la cavité conduit à l'encapsulation de plus de molécules d'hydrogène est confirmé.

Selon le DOE, le pourcentage massique de 9% suggéré pour l'année 2015 est atteint pour un nombre d'hydrogène donné par la formule $N=0.045 \times M$, ce qui nous permet d'estimer le nombre de molécules d'hydrogène qu'un fullerène de masse molaire M peut contenir pour être efficace pour le stockage, en terme de pourcentage massique. Ceci est équivalent à dire que pour le C_{60} ($M=720\text{g/mol}$), $N=33$; C_{70} ($M=840\text{g/mol}$), $N=38$; C_{80} ($M=920\text{g/mol}$), $N=43$; C_{90} ($M=1080\text{g/mol}$), $N=49$; C_{100} ($M=1200\text{g/mol}$), $N=54$; C_{110} ($M=1320\text{g/mol}$), $N=59$ et pour le C_{160} ($M=1920\text{g/mol}$), $N=86$.

Mis à part les fullerènes C_{60} (6.25wt%) et C_{70} (7.49wt%), tous les autres fullerènes sont dotés d'une très bonne capacité de stockage dépassant même les 9wt% fixés par DOE. Les fullerènes C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et le C_{160} atteignent respectivement 10.11wt%, 10.00 wt%, 10.98 wt%, 9.56 wt% et 10.28 wt%.

Selon une étude réalisée sur des structures de fullerène non carbonée, le $B_{36}N_{36}$ ^[10] stocke un nombre maximum de 18 molécules d'hydrogènes qui correspond à un pourcentage massique de 4 wt%. Il a été montré que les nanotubes de TiO_2 (30 à 100 nm de diamètre) peuvent stocker électrochimiquement de l'hydrogène. Leur capacité de stockage, donnée par des calculs théoriques en utilisant de la méthode de la DFT, est de 3.2 wt%.^[12]

Les fullerènes constituent de très bons matériaux de stockage puisqu'ils sont thermodynamiquement stables, ils présentent de bonnes propriétés mécaniques, leur synthèse est maîtrisée et ils peuvent atteindre des capacités de stockage très intéressantes.

4. Références

- [1] Gaussian 03, Revision B.04; Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, (2003).
- [2] N. L. Allinger; *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8127.
- [3] P. M. Ajayan; *Chem. Rev.* 99 (1999) 1799.
- [4] K. Hedberg *et al.* ; *Science* 254 (1991) 410.
- [5] F. Li, D. Ramage, J. S. Lannin, J. Conceicao ; *phys. Rev. B*44 (1991) 13167.
- [6] C.S. Yannoni, P.P. Bernier, D.S. Bethune, G. Miejer, J.R. Salem; *J. Amer. Chem. Soc.* 113 (1991) 3190.
- [7] H. W. Kroto; *Nature* 318 (1985) 162.
- [8] R. C. Haddon; “Comment on the Relationship of the Pyramidalization Angle at a Conjugated Carbon Atom to the σ Bond Angles” *The Journal of Physical Chemistry* 105 (2001) 4164.
- [9] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari; “Electronic structure and bonding in icosahedral C₆₀” *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) 459.
- [10] Q. Sun, Q. Wang, P. Jena; *nano letters* 7 (2005) 1273.
- [11] R. E. Barajas-Barraza, R. A. Guirado-Lopez; *phys. Rev.* 66 (2002) 155426.
- [12] J. Wang, L. Wang, L. Ma, J. Zhao, B. Wang, G. Wang; *Phys. Rev.* 41 (2009) 838.

CONCLUSION

GENERALE

Deux principaux facteurs incitent le développement de l'hydrogène comme vecteur d'énergie : la dépendance vis-à-vis du pétrole et l'environnement. En plus de son abondance, l'hydrogène se présente comme un candidat intéressant car sa combustion ne génère que de l'eau. Si l'hydrogène n'est toujours pas utilisé d'une manière domestique pour produire de l'énergie c'est à cause de certains problèmes intimement liés à ses propriétés physiques et chimiques.

L'un de ces problèmes majeurs est son stockage. Un bon moyen de stockage permet donc de basculer dans l'économie d'hydrogène. Les solutions actuellement disponibles font appel aux stockages par voies gazeuse, liquide et solides. Ces différentes voies proposées ne permettent pas à l'heure actuelle de répondre de manière satisfaisante aux spécificités des systèmes de stockage dictées par le DEO (*US-Department Of Energy*).

Dans ce mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier au niveau théorique l'encapsulation de molécules d'hydrogène dans un ensemble de fullerènes de tailles variables. Le choix de ces systèmes est basé sur les critères suivants : la stabilité thermodynamique, faciles à modéliser pour avoir des cavités de taille et de forme variables et leur synthèse est maîtrisée. Pour cela, différentes méthodes de la chimie computationnelle ont été utilisées.

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier les structures électronique et géométrique du C_{60} au niveau B3LYP/3-21G. Aussi, nos résultats sur la structures géométriques (longueurs de liaison, angles de valence et dièdre, le volume de la cavité, ...) sont en très bon accord avec ceux de la littérature. Les atomes de carbone sont tous équivalents et trivalents. Chacun d'eux est engagé dans deux liaisons simples et une

liaison double mais leur hybridation n'est ni sp^2 ni sp^3 . Les résultats NBO montrent que les orbitales atomiques (OA) de valence du carbone (une OA $2s$ et 3 OA $2p$) se sont hybridées pour donner trois OA hybrides : $sp^{2.15}$, $sp^{2.15}$ et $sp^{1.75}$ et une OA $2p$ pure.

Dans une structure géométrique optimisée au niveau PM3, nous avons étudié l'insertion de molécules d'hydrogène dans le C_{60} . Les résultats obtenus avec le champ de forces MM2 montrent que : (a) le complexe $(H_2)@C_{60}$ est stable. (b) L'énergie de formation des complexes $(H_2)_N@C_{60}$ augmente selon une relation polynômiale d'ordre 2 de N . (c) Les longueurs de liaison CC augmentent lorsque N augmente alors que les liaisons HH se rétrécissent, ceci serait dû aux interactions intermoléculaires et à l'agitation thermique. (d) Une fois encapsulées, les molécules d'hydrogène s'agglomèrent en formant des agrégats moléculaires de différentes tailles et différentes symétries. (e) le fullerène C_{60} ne peut contenir plus de 24 molécules de H_2 , ce qui correspond au taux de 6.25% en masse (un pourcentage massique qui est proche de celui de l'hydrogène liquide qui est de 6.5%).

Nous nous sommes proposé d'agrandir le volume de la cavité du C_{60} dans le but d'accroître le taux en masse de stockage en rajoutant des anneaux de dix atomes de carbone au milieu de la molécule du C_{60} .

Avec la même méthodologie que celle utilisée dans le cas du C_{60} , les molécules fullerène : C_{70} , C_{80} , C_{90} , C_{100} , C_{110} et C_{160} ont été optimisées au niveau PM3 et les complexes $(H_2)_N@fullerène$ ont été étudiés avec la méthode MM2 développée par Allinger. Aussi, les mêmes remarques que dans le cas du C_{60} ont été obtenues : pour ce qui est des longueurs de liaison CC ou HH, la formation de différents types d'agrégats de l'hydrogène et pour de très faibles valeurs de N les complexes obtenus sont stables. Des pourcentages massiques intéressants ont été obtenus : 7.49% (C_{70}), 10.11% (C_{80}), 10.00% (C_{90}), 10.98% (C_{100}), 9.56% (C_{110}) et 10.28% (C_{160}).

Ces résultats montrent qu'à partir du C_{80} les pourcentages massiques obtenus dépassent largement les 9wt% fixés par le DOE. Par conséquent, les fullerènes offrent des environnements favorables au stockage de l'hydrogène. **En perspective,**

Résumé

La pollution atmosphérique, le réchauffement climatique et l'achèvement prescrit des énergies fossiles font que la recherche et le développement de nouvelles sources énergétiques non polluantes sont une nécessité. L'hydrogène, propre, abondant et versatile, est un candidat potentiel qui pourrait se substituer aux combustibles fossiles et son stockage est la clef de l'utilisation à grande échelle de ce vecteur énergétique.

Dans ce travail, nous avons étudié le stockage de l'hydrogène dans les nanostructures de carbone, plus précisément, les fullerènes. La méthode hybride de la DFT, B3LYP/3-21G, et la méthode semi-empirique PM3 ont été utilisées pour étudier les structures électronique et géométrique du fullerène type : le C₆₀. L'approche NBO a permis d'examiner de près l'hybridation des orbitales atomiques du carbone dans ce dernier. La méthode de la mécanique moléculaire (champ de forces MM2) est par la suite utilisée afin de modéliser l'adsorption de l'hydrogène moléculaire dans les fullerènes.

Nos résultats sur les structures électronique et géométrique sont en bon accord avec les données de la littérature. Tous les atomes de carbone du C₆₀ sont équivalents et le diamètre de la sphère du fullerène est de 7.110Å. Ce volume de la cavité n'est pas optimal pour atteindre la cible du DOE (département Américain de l'énergie) (9wt% en masse d'H₂ pour 2015). Dans le souci d'améliorer ce résultat, nous avons élargi la cavité par ajout d'anneaux d'atomes de carbone au milieu du C₆₀. Les résultats ainsi obtenus montrent qu'effectivement, l'élargissement de la cavité augmente la capacité de stockage. Les pourcentages massiques de l'hydrogène dans les nouvelles molécules cages obtenues sont : 7.49% (C₇₀), 10.11% (C₈₀), 10.00% (C₉₀), 10.98% (C₁₀₀), 9.56% (C₁₁₀) et 10.28% (C₁₆₀).
