

Université Abdelhamid ibn Badis

Mostaganem

Faculté des sciences exactes et informatiques

Département de Chimie

Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en

Chimie Option : Chimie Appliquée

Etude théorique sur le stockage de l'hydrogène par
des dérivés de corannulène

Par :

Rafai Osama

Lemhal Aboubekour Seddik

Encadrant(e) : Mme. Derrar Siham Naima Université de Sidi Bel Abbés

Soutenu le 06 juin 2021 devant la commission d'examen :

Présidente : Mme Belayachi A.

Université de Mostaganem

Examineur : Mr Belalia

Université de Mostaganem

L'année universitaire : 2020/2021

° ° ° REMERCIEMENTS ° ° °

Nos sincères remerciements vont à notre encadrante de thèse, Mme Derrar Siham Naima, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, pour son soutien et son assistance tout au long de la thèse. Elle a fait preuve de patience, de disponibilité, d'écoute et de confiance, nous exprimons donc notre plus profond respect. Nous tenons également à la remercier pour le temps qu'elle a consacré à la bonne réalisation de ce mémoire, ainsi qu'à la rédaction et à l'édition : « Merci beaucoup Mme Derrar, sachant que nous ne vous remercierons jamais assez ! »

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Références.....	3
CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'HYDROGENE	
Introduction.....	5
I.1. Histoire de l'hydrogène comme vecteur d'énergie.....	6
I.2. Usages de l'hydrogène.....	7
I.2.1. L'hydrogène dans l'industrie	7
I.2.2. Les usages liés à la mobilité.....	7
I.3. Différentes méthodes de production d'hydrogène.....	8
I.3.1. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles	8
I.3.2. Production photo biologique de l'hydrogène	8
I.3.3. Production d'hydrogène par dissociation de l'eau	8
I.3.3.1. Les cycles thermochimiques	8
I.3.3.2. Procédés photo électrochimique	9
I.3.3.3. Procédés électrolytiques	9
I.4. Feuille de route pour l'hydrogène économique	9
I.4.1. Les avantages comprennent.....	10
I.5. Stockage d'hydrogène	11
I.5.1. Stockage par compression.....	12
I.5.2. Stockage liquide	13
I.5.3. Stockage solide	13
I.5.4. Stockage par adsorption.....	14
I.5.4.1. Stockage dans les structures en carbone.....	14
I.5.4.2. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures	15
I.5.4.3. Matériaux à base de carbone	15
I.6. La molécule de corannulène.....	16
I.6.1 Histoire de corannulène	16
I.6.2. Caractérisation de corannulène	17
I.6.3. Usage de corannulène.....	17
Références du chapitre I	18
CHAPITRE II : METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	
Introduction.....	21
II.1. Equation de Schrödinger.....	21
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.3. Les méthodes de la chimie quantique	23
II.3.1. Approximation de Hartree et Hartree-Fock	23
II.3.2. Les méthodes semi-empiriques.....	24
II.3.3. La corrélation électronique.....	25
II.3.4. Les méthodes post-HF	25
II.3.4.1. La méthode de l'interaction de configurations	25
II.3.4.2. La méthode Moller Plesset (MPn).....	25
II.3.5. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	26
II.3.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.3.5.2. Le formalisme de Kohn et Sham (KS)	27
II.3.5.3. L'approche locale de la densité	29

II.3.5.4. L'approximation de la densité locale	29
II.3.5.5. L'approximation du gradient généralisé.....	30
II.4. Les méthodes de la mécanique moléculaire.....	30
Références du chapitre II.....	33
CHAPITRE III : LE STOCKAGE DE H2 DANS LE CORANNULENE ET SES	
DERIVES	
Introduction.....	35
III.1. Méthodologie	35
III.1.1. Calculs initiaux	35
III.1.2. Calcul l'énergie de l'interaction.....	36
III.2. Résultats et discussion.....	36
III.2.1. Dérivés du corannulène	37
III.2.2. Distance d'équilibre	40
III.2.2. Moment dipolaire et énergie d'interaction.....	41
III.2.4. Profondeur du bol	45
III.2.4. Stabilité des isomères	45
Références du chapitre III	48
CONCLUSION GENERALE	50

Listes de figures

Figure I-1.	Les trois procédés d'électrolyse de l'eau	9
Figure I-2.	Système d'énergie à hydrogène solaire dans sa phase de transitio.....	10
Figure I-3.	Diagramme de phase de l'hydrogène.....	12
Figure I-4.	Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE)	13
Figure I-5.	Modélisation de la chimisorption	14
Figure I-6.	Nano fibres avant le processus d'adsorption.....	15
Figure I-7.	Composés organiques ,buckminsterfullerene C60 et de graphite	16
Figure I-8.	la structure optimisée du corannulène au niveau de RWB97XD/6-31G..	17
Figure III-1.	Structures des dérivés NH ₂ -Corannulène.....	37
Figure III-2.	Structures des dérivés NO ₂ -Corannulène.....	38
Figure III-3.	La distance d'équilibre au niveau WB97XD / 6-31 G de la théorie DFT...	40
Figure III-4.	Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène mono-substitué	42
Figure III-5.	Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène bi-substitué	43
Figure III-6.	Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène tri-substitué.....	43
Figure III-7.	Histogramme de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du NH ₂ -corannulène	44
Figure III-8.	Histogramme de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du NO ₂ -corannulène	44
Figure III-9.	a) orbitales HOMO et b) orbitales LUMO de corannulène, corannulène mono-,di- et tri-NH ₂ adsorbant H ₂	46
Figure III-10.	orbitales HOMO et b) orbitales LUMO de corannulène, corannulène mono-, di- et tri-NO ₂ adsorbant H ₂	47

Liste de tableaux

Tableau I-1.	Quelques propriétés physiques de l'hydrogène	6
Tableau III-1.	Valeurs des énergies d'optimisation (Hartree), du moment dipolaire (μ , Debye), de l'écart d'énergie HOMO-LUMO (Δ_{H-L} , eV), de la profondeur du bol (\AA), de la distance d'équilibre (\AA) et de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du corannulène et du NH ₂ -corannulène et la position de H ₂ après optimisation des systèmes étudiés	39
Tableau III-2.	Valeurs des énergies d'optimisation (Hartree), du moment dipolaire (μ , Debye), de l'écart d'énergie HOMO-LUMO (Δ_{H-L} , eV), de la profondeur du bol (\AA), de la distance d'équilibre (\AA) et de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du corannulène et du NO ₂ -corannulène et la position de H ₂ après optimisation des systèmes étudiés	39
Tableau III-3.	Classification de l'énergie de liaison pour corannulène et substituée, minimum et maximum énergie pour chaque type de substituée... ..	42
Tableau III-4.	Classification de la profondeur du bol pour le corannulène et ses dérivés, valeur minimale et maximale pour chaque type de substitution.....	45
Tableau III-5.	Comparaison de la stabilité des corannulène substituées	46

Listes de quelques abréviations utilisées

Fe	Le fer
F ⁺²	l'ion ferreux
H ₂ SO ₄	l'acide sulfurique
SO ₄ ²⁻	le sulfate
H ₂	dihydrogène
PAC	la base de piles à combustible
CO	le monoxyde de carbone.
CO ₂	Le dioxyde de carbone
CH ₄	le Méthane
H ₂ O	l'eau
H ₂ S	Le sulfure d'hydrogène
N ₂	Le diazote
IC	combustion interne
DFT	Density Functional Theory (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)
H	L'hamiltonien
V _{ext}	le potentiel extérieur
V _{eff}	le potentiel effectif
ρ(r)	la densité d'électrons
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
E _{int}	l'énergie de l'interaction
μ	le moment dipolaire
Å	Ångström

Introduction Générale

Les ressources limitées de combustibles fossiles et les incidences sur l'environnement de leur utilisation, exigeant de s'orienter vers les énergies renouvelables dans le proche avenir, stimulent la recherche de nouvelles technologies respectant l'environnement et ouvrent la voie au développement de systèmes de stockage de l'électricité plus efficaces. Actuellement, les sources d'hydrogène comme vecteur énergétique renouvelable et écologique sont l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique.

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur propre d'énergie attire beaucoup d'attention de la part de la communauté du développement et de la recherche scientifique. En raison de la facilité de sa production et de son efficacité énergétique élevée, ce carburant a été identifié en tant que bon candidat pour l'industrie de l'énergie du futur.

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 comme (sumanène, Corannulène, fullerène, coronene, etc).

Les nanostructures 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 : Etude théorique sur le stockage de l'hydrogène par des dérivés de corannulène.

Dans le premier chapitre, nous commencerons d'abord par une présentation non-exhaustive de l'hydrogène et les différentes méthodes de sa production et de son stockage. Le contexte de ce travail sera alors détaillé de manière globale. Ensuite, nous passerons en revue la molécule corannulène.

Dans le chapitre II, les différentes méthodes de la chimie computationnelle et quantique seront présentées d'une manière plus au moins succincte.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera dévolu aux résultats obtenus en insérant de l'hydrogène moléculaire dans les dérivés de corannulène. Après avoir précisé la démarche suivie et la méthodologie choisie, nous examinerons les fluctuations énergétiques des complexes [(H₂ + NH₂-corannulène), (H₂ +NO₂-corannulène)], afin de mettre en exergue l'éventualité de l'utilisation de tels systèmes dans le stockage de l'hydrogène.

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

Références bibliographiques:

[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.

Chapitre I

Généralités sur l'hydrogène

Introduction

La découverte de l'hydrogène remonte à 1671 lorsque Robert Boyle (1627-1691) ont produit le gaz en expérimentant avec du fer et de l'acide sulfurique ($\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2$) [1].

Il a décrit la réaction et a appelé ce gaz « solution inflammable de fer ». Presque un siècle plus tard, en 1766, Henry Cavendish (1731–1810) produit le gaz sur le mercure et l'a reconnu comme un élément distinct [2].

Il expliqua ses propriétés mais n'a pas réussi à le conceptualiser correctement, le décrivant comme « Air inflammable provenant de métaux » car il pensait que le gaz avait libéré le métal au lieu de l'acide. Finalement, Antoine Lavoisier (1743–1794) a reconnu la nature du gaz (1783) et lui a donné son nom actuel, « Hydrogène », composé de deux mots grecs « hydro » signifiant eau et « Gènes » signifiant formation [3].

L'hydrogène est le plus léger des éléments connus et le gaz le plus abondant de l'univers [4], représentant environ 90% du visible univers.

L'hydrogène a le contenu énergétique maximal des carburants par unité de poids, par ex. le contenu énergétique de l'hydrogène est d'environ 3x de celui de l'essence [5].

L'origine de l'énergie renouvelable que nous recevons du soleil ou des étoiles est la fusion d'hydrogène. On estime que l'approvisionnement du soleil en hydrogène est suffisant pour soutenir la réaction de fusion pendant 5 autres milliards d'années [6].

Tableau I-1: Quelques propriétés physiques de l'hydrogène [7]

Propriété	Valeur numérique	
PCI	3 kWh/Nm ³	33.33 kWh/kg
PCS	3.55 kWh/Nm ³	39.41 kWh/kg
Densité gazeuse à 20,3 °K	1.34 kg/m ³	
Densité gazeuse à 273 °K	0.08988 kg/Nm ³	
Densité liquide à 20.3 °K	70.8 kg/m ³	
Densité solide à 14.01 °K	85.8 kg/Nm ³	
Chaleur spécifique gaz (25°C) (Cp)	14.3 J/kg °C	
Chaleur spécifique liquide (-256°C) (Cp)	8.1 kJ/kg °C	
Chaleur spécifique solide (-259.8°C) (Cp)	2.63 kJ/kg °C	
Chaleur spécifique (Cv)	10 300 J/kg K	
Conductivité thermique du gaz	0.1897 W/ (mK)	
Chaleur d'évaporation	445.4 kJ/kg	
Chaleur latente de fusion au point triple	58.09 kJ/kg	
Energie théorique de liquéfaction	14 112 J/g (3.92kWh/kg)	
Electronégativité (Pauling)	2.1	
Masse atomique	1.0079 g/ mol	
Constante du gaz	4 124.5 J/kg °K	
Température de solidification	14.01 °K	
Température d'ébullition (1.013 bar)	20.268 °K	
Température critique	33.30 °K	
Pression critique	12.8 atm	

I.1. Histoire de l'hydrogène comme vecteur d'énergie

L'hydrogène, premier sur le tableau périodique de tous les éléments, est le moins complexe et élément le plus abondant de l'univers. L'hydrogène a le contenu énergétique le plus élevé de tous carburant commun en poids, mais la plus faible teneur en énergie en volume en raison de l'élément le plus léger. En tant que source d'énergie, la première utilisation de l'hydrogène remonte au début des années 1820 [8].

Le 27 novembre 1820, le révérend W. Cecil, M.A., membre du Magdalen Collège et de la Cambridge Philosophique Society, a présenté « “the Application of Hydrogen Gas to Produce Moving Power in Machinery » et décrit un moteur actionné par la pression de l'atmosphère sur un vide causé par des explosions d'hydrogène gazeux et air atmosphérique [8].

Cecil a souligné les inconvénients des moteurs à eau, qui ne pouvait être utilisé que là où l'eau est abondante, et des machines à vapeur, qui étaient lentes pour commencer. Il a proposé qu'un moteur à hydrogène résoudre ces deux problèmes en combinant les avantages de l'eau et de la vapeur pour produire une force mobile de capacité d'agir en tout lieu sans le retard et le travail de préparation [8].

Au cours des 150 années suivantes environ, les propriétés de l'hydrogène ont été discutées avec attention croissante de la part des scientifiques et des écrivains de la science-fiction ancienne [9].

I.2. Usages de l'hydrogène

I.2.1. L'hydrogène dans l'industrie :

L'hydrogène est aujourd'hui essentiellement utilisé dans l'industrie : production d'ammoniac pour engrais (50 %), pétrochimie (35 %), production de méthanol, spatial. Plus précisément, selon GDF Suez devenue Engie, « si 94 % de l'H₂ aujourd'hui produit dans le monde est consommé pour la production d'ammoniac (53 %), dans le raffinage (31 %) et dans la chimie (10 %) pour ces propriétés chimiques, 6 % l'est de manière diffuse dans les industries agroalimentaires, l'électronique, les industries du verre et des métaux, l'aérospatiale, les laboratoires, etc. »

Les prix de vente de l'hydrogène sont essentiellement pilotés par les besoins en carburants ou d'engrais. Ils sont très variables suivant qu'il s'agit d'un approvisionnement aléatoire ou garanti [10].

I.2.2. Les usages liés à la mobilité :

Le véhicule à hydrogène s'inscrit dans une conception très évolutive de la mobilité, moins carbonée et plus diversifiée.

D'une part, la plage des motorisations s'élargit et le véhicule à combustion interne (essence ou diesel, voire biocarburant ou gaz naturel) cohabite avec les véhicules hybride et électrique, lesquels utilisent des batteries mais pourront utiliser demain de l'hydrogène, dans le cadre d'un basculement des énergies fossiles carbonées vers de l'énergie électrique décarbonée (EnR voire nucléaire).

D'autre part, les usages ne sont plus nécessairement focalisés sur le véhicule polyvalent et donnent une place plus large au multimodal où chaque créneau marketing peut s'accommoder de certaines contraintes : Autolib ne semble pas handicapé par l'autonomie limitée de la propulsion électrique.

L'usage de l'hydrogène pour la mobilité est aujourd'hui possible techniquement sur la base de piles à combustible (PAC) qui produisent de l'électricité suivant le principe inverse de l'électrolyse [10].

I.3. Différentes méthodes de production d'hydrogène

I.3.1. Production d'hydrogène à partir des combustibles fossiles :

De par leur disponibilité, leur prix, leur intégration dans le raffinage ou la pétrochimie et leur bonne réactivité chimique, les hydrocarbures assurent plus de 90 % de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène.

Hormis la coproduction d'hydrogène en raffinage et pétrochimie, toutes les voies attrayantes qui vont des énergies fossiles conduisent à un mélange formé de cinq composés gazeux : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O et de certaines impuretés : H_2S , N_2 , Ar . Ce qui est convenu d'appeler le gaz de synthèse. Les technologies existantes pour les gaz de synthèse sont aujourd'hui [11] :

- Le vaporeformage d'hydrocarbures légers,
- L'oxydation partielle d'hydrocarbures et de charbon.

I.3.2. Production photo biologique de l'hydrogène :

Dans cette catégorie utilisant la voie photo biologique, on retrouve la production d'hydrogène soit par des procédés faisant intervenir des organismes vivants (algues, bactéries) ou des procédés biochimiques avec des levures ou enzymes. A présent, l'efficacité maximale de conversion d'énergie solaire en hydrogène-énergie, par rapport à l'énergie solaire incidente est d'environ 5 % [12].

I.3.3. Production d'hydrogène par dissociation de l'eau :

I.3.3.1. Les cycles thermochimiques :

A de hautes températures et en fonction de la pression, l'eau se décompose en hydrogène et oxygène. Cette technique est difficilement contrôlable et les risques d'explosion sont très importants. Ces problèmes peuvent être évités grâce aux cycles thermochimiques. L'objectif de ces cycles est de réaliser la décomposition de l'eau à une température inférieure à celle de la décomposition directe. Des substances chimiques sont introduites, à travers une série de réactions de combinaisons avec l'eau et entre elles, puis de dissociations, pour arriver à la production d'hydrogène et d'oxygène, tout en restituant les substances chimiques initiales, [13, 11].

I.3.3.2. Procédés photo électrochimique :

En utilisant des panneaux photovoltaïques, il est possible de convertir le rayonnement solaire en électricité puis, par électrolyse, décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. De récentes recherches tentent de jumeler ces techniques et d'utiliser l'énergie

photonique de la radiation solaire pour la décomposition directe de l'eau sans apport énergétique extérieur [13].

I.3.3.3. Procédés électrolytiques :

L'électrolyse de l'eau est un procédé commercial très courant, utilisé pour la production à petite échelle lorsqu'une très grande pureté en hydrogène est requise. L'électrolyse présente le principal avantage de ne pas générer de gaz à effet de serre [14].

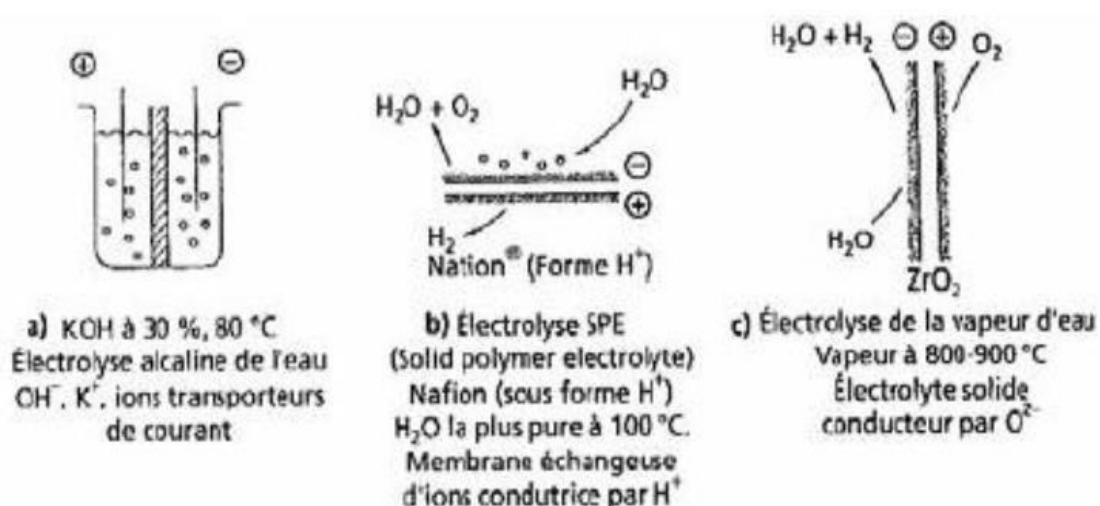


Figure I-1: Les trois procédés d'électrolyse de l'eau [7]

I.4. Feuille de route pour l'hydrogène économique

Jusqu'à présent, notre monde dépend des combustibles fossiles comme principale source d'énergie et de la dépendance mondiale a de nombreuses conséquences graves ces dernières années. Maintenant les gens se rende compte que c'est la cause profonde des problèmes contemporains, tels que la pollution de l'air, réchauffement, etc. [15, 16].

De plus, les réserves de combustibles fossiles sont limitées et la consommation les combustibles fossiles augmentent avec la population et l'industrialisation. Trouver des alternatives aux combustibles fossiles est inévitable. D'autre part, l'hydrogène est abondant dans l'univers et sa conversion en énergie est propre, efficace, non toxique et renouvelable car l'énergie du procédé est libérée lorsque l'hydrogène réagit avec l'oxygène pour produire de l'eau seulement.

L'hydrogène a été proposé comme le vecteur d'énergie presque idéal pour notre futur [17,18]. L'utilisation de l'hydrogène comme combustible peut changer fondamentalement notre relation avec les environnements naturels.

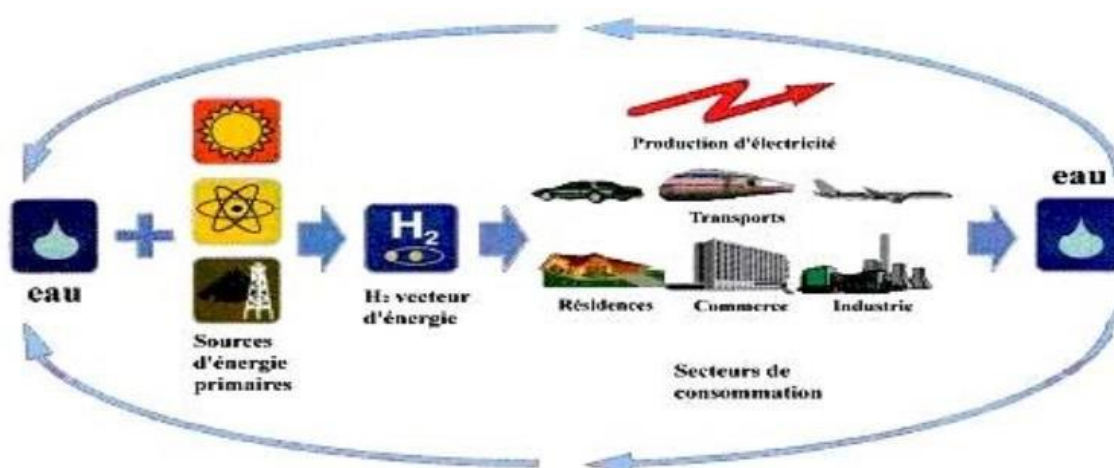


Figure I-2: Système d'énergie à hydrogène solaire dans sa phase de transition [7]

On peut voir ça comme vecteur d'énergie, avec les sources d'énergie primaires telles que l'énergie solaire, le nucléaire l'énergie, l'énergie éolienne, etc., l'hydrogène est durable.

L'hydrogène peut jouer un rôle important dans une nouvelle infrastructure énergétique décentralisée qui peut fournir de l'énergie différents transports qui comprennent des véhicules, des trains et des avions, des industries commerciales

En tant que vecteur d'énergie, l'hydrogène présente de nombreux avantages importants [19].

I.4.1. Les avantages comprennent :

(1) la santé et la sécurité environnementale. L'hydrogène est non toxique et sans danger pour les êtres humains.

(2) Problèmes d'utilisation des énergies fossiles. Brûlure des carburants conventionnels, y compris l'essence, le diesel, le gaz naturel et le charbon, produisent du carbone le dioxyde de carbone (CO₂), qui est la cause du réchauffement climatique. Aussi, la combustion de combustibles fossiles à températures élevées soit à l'intérieur d'un moteur à combustion interne (IC). Soit dans un la centrale électrique produit d'autres émissions toxiques, par exemple du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote et de soufre (NO_x et SO_x), de produits chimiques organiques volatils et de particules fines, ce qui pourrait endommager l'écosystème et augmenter les maladies pulmonaires et le cancer.

(3) Efficacité supérieure. La plupart des moteurs IC n'obtient que 15 à 20% de l'énergie en 12 l'essence, tandis que le reste est perdu sous forme de chaleur résiduelle et de bruit vibratoire. Cependant, les piles à combustible à hydrogène peuvent convertir 40 à 65% de l'énergie de l'hydrogène en électricité via une réaction chimique.

(4) Décarbonisation : la tendance aux énergies renouvelables propres. Moins la teneur en carbone des carburants à plus forte concentration d'hydrogène a une densité d'énergie spécifique et brûle plus proprement. Pour l'énergie du futur, l'objectif de la tendance est d'utiliser de l'hydrogène pur.

(5) Vecteur d'énergie renouvelable. L'hydrogène peut être fabriqué à partir de décomposition électrolytique de l'eau et redevient de l'eau lorsqu'elle réagit avec l'oxygène dans une pile à combustible. Avec tous ces avantages, nous pensons que l'économie de l'hydrogène se réalisera dans les années à venir avec des techniques plus avancées.

I.5. Stockage d'hydrogène

Il a déjà été souligné le rôle déterminant que joue le stockage dans la viabilité d'un système d'énergie. A ce propos, plusieurs références [20, 21] montrent bien que cela constitue le point décisif de choix d'un système d'énergie basé sur l'hydrogène.

Les techniques de stockage utilisées dans le cas des gaz naturels et industriels, peuvent être envisagées pour celui de l'hydrogène. Ces techniques consistent d'une part, en la liquéfaction de l'hydrogène en vue d'un stockage dans des réservoirs cryogéniques et, d'autre part en la compression de l'hydrogène en vue d'un stockage à haute pression. Une autre solution consiste à utiliser le phénomène d'adsorption de matériaux poreux carbonés ou d'hydrures métalliques pour contenir l'hydrogène.

I.5.1. Stockage par compression :

Le stockage par compression est le procédé par lequel le gaz est conservé, pressurisé dans des réservoirs plus ou moins robustes. Ce procédé est plus aisé à mettre en œuvre que le stockage par liquéfaction, toutefois la densité de l'hydrogène obtenue reste très inférieure de celle de l'hydrogène liquide.

Ainsi, à une pression de 1 bar, la masse volumique de l'hydrogène liquide à 20 K est de 71.1 kg/m^3 ; pour l'hydrogène à 293 K, elle est de 0.0827 kg/m^3 à 1 bar, de 14.49 kg/m^3 à 200 bars et 23.66 kg/m^3 à 350 bars. Par conséquent, pour avoir une énergie disponible par m^3 importante, il est nécessaire d'augmenter les pressions de stockage et par conséquent le travail de compression. Cependant, des pressions de Stockages élevés entraînent davantage de contraintes appliquées au réservoir. Incidemment, la résistance du réservoir implique une augmentation de son poids à vide, ce qui limite le poids supplémentaire d'hydrogène à stocker [11].

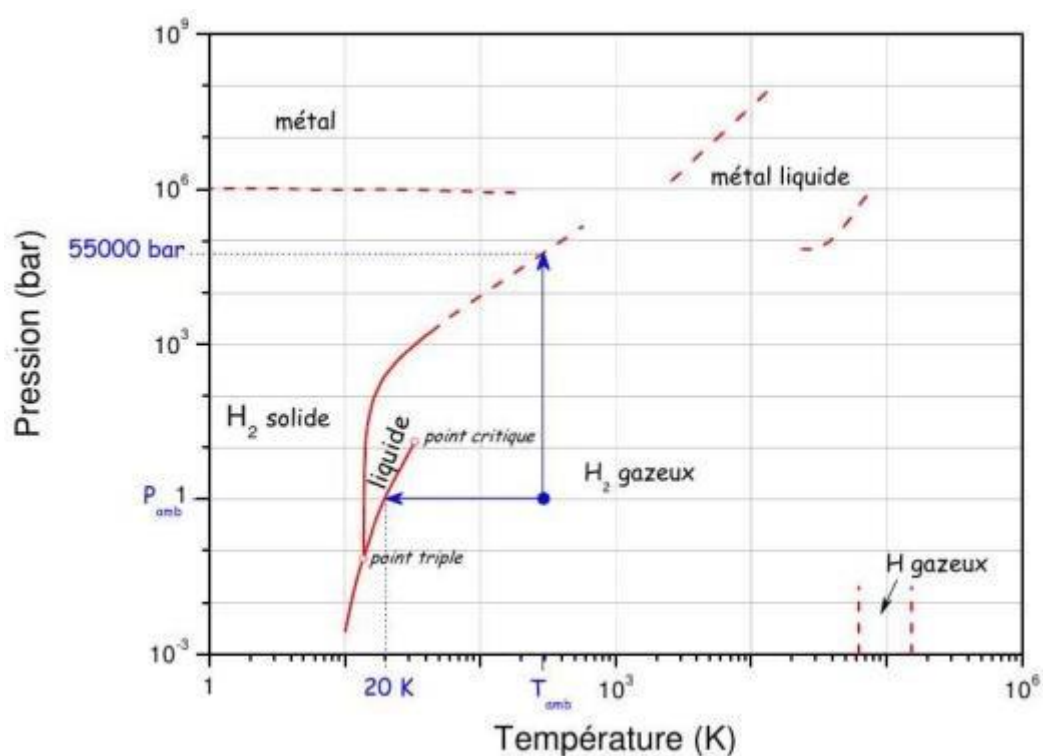


Figure I-3: Diagramme de phase de l'hydrogène [22]

I.5.2. Stockage liquide :

La liquéfaction utilise l'importante variation de densité entre les états gazeux et liquide (à température adéquate pour une pression du liquide proche de la pression atmosphérique).

La capacité volumique est certes importante mais la très faible la température reste le problème majeur de cette technique. De plus, l'énergie de liquéfaction est élevée. Les avantages de ce mode de stockage de l'hydrogène sont [23] :

- Le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression ;
- Le remplissage est une technique maîtrisée avec des stations de services spécialisés dédiés.

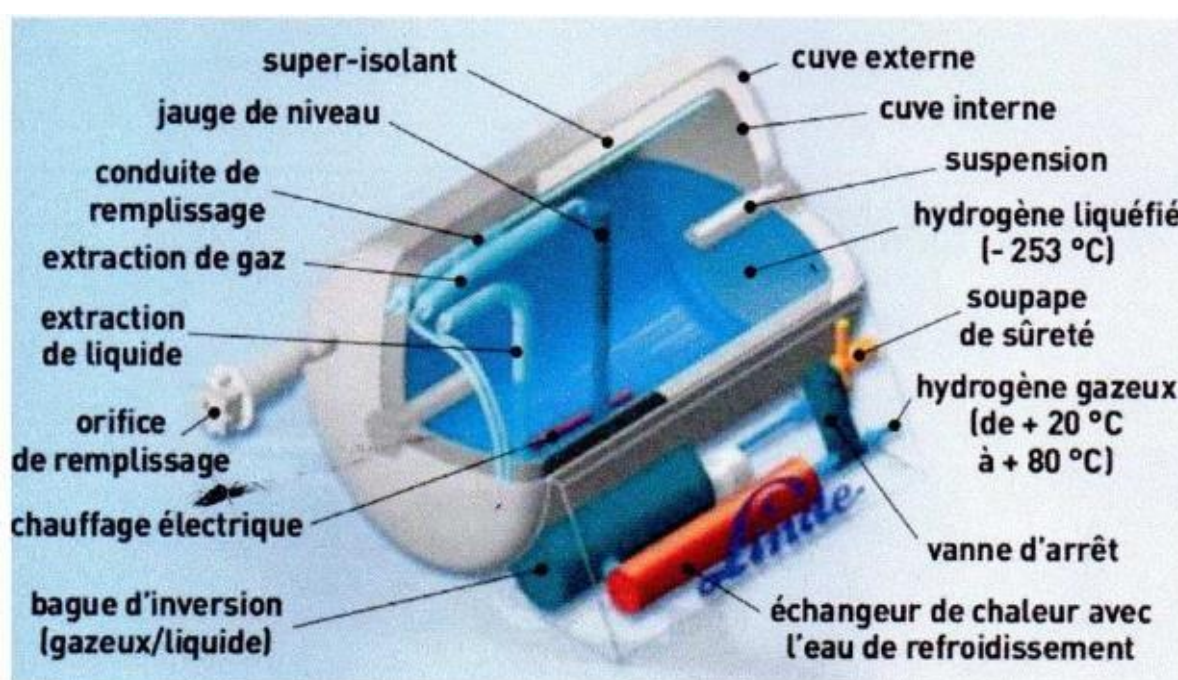


Figure I-4: Schéma de structure d'un réservoir d'hydrogène liquide (LINDE) [24]

I.5.3. Stockage solide :

Le stockage d'hydrogène sous forme solide est plus sécuritaire que les méthodes conventionnelles de stockage par compression ou par liquéfaction. Il se fait, généralement sous des pressions de l'ordre de 5 bars, valeur beaucoup plus faible que celle du gaz comprimé et à des températures ambiantes tout en atteignant des densités comparables à celles de l'hydrogène liquide.

Il existe deux procédés d'incorporation de l'hydrogène dans les solides : l'adsorption physique et l'absorption chimique. L'adsorption physique du gaz d'hydrogène par un solide, ou physisorption, met en jeu des liaisons de type de Van der Waals entre

l'hydrogène et le matériau. Elle correspond à l'augmentation de la densité de ce gaz à la surface du solide par effet des forces intermoléculaires. Cette adsorption augmente avec la pression de gaz et est d'autant plus importante que la température est plus basse.

L'adsorption de l'hydrogène se fait généralement sur des surfaces solides nanostructures telles que les nanofibres et les nanotubes de carbone. Étant purement physique, elle est entièrement réversible. Elle diminue lorsque l'on baisse la pression et / ou quand la température augmente. L'absorption chimique, ou chimisorption, est une combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec le solide. Il y a création d'une liaison métallique entre les atomes de l'hydrogène et le matériau (Fig.I-5).

L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une grande variété de métaux et alliages métalliques. Les composés solides ainsi formés sont les hydrures métalliques [23].

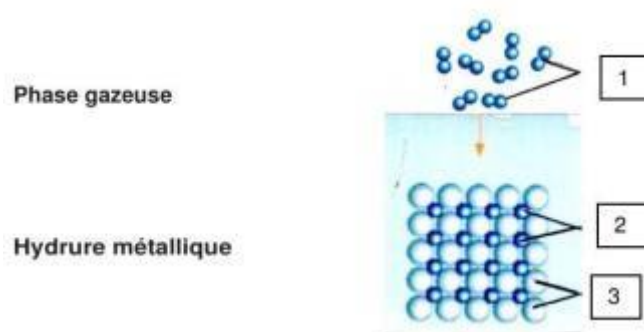


Figure I-5: Modélisation de la chimisorption : 1-molécules d'hydrogène ; 2-atomes d'hydrogène liés aux atomes du métal ; 3-atomes du métal [25]

I.5.4. Stockage par adsorption :

Certains matériaux poreux ont la propriété d'adsorber les gaz de manière efficace. Ces matériaux peuvent être des structures en charbon ou des hydrures métalliques.

I.5.4.1. Stockage dans les structures en carbone :

Ces structures sont constituées par des microcristaux de graphite dont l'enchevêtrement forme un réseau de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre (Fig.I-6). Lorsqu'elles sont cumulées, les surfaces latérales des pores représentent une surface considérable de plusieurs centaines à plusieurs milliers de m² par gramme de charbon actif. C'est sur cette surface que peuvent venir s'adsorber les molécules d'hydrogène se diffusant à travers le réseau de pores constitué [11].

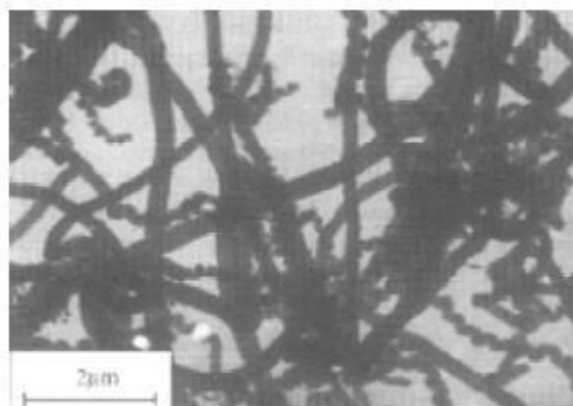


Figure I-6: Nano fibres avant le processus d'adsorption [7]

I.5.4.2. Stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrures :

Quelques métaux et alliages ont la propriété de fixer réversiblement de l'hydrogène, en formant des hydrures solides, par réaction exothermique. Des variations de températures et de pression permettent de déplacer l'équilibre. Quelques hydrides métalliques sont disponibles commercialement et constituent une bonne solution pour le stockage de l'hydrogène quand le facteur poids n'est pas un problème.

I.5.4.3. Matériaux à base de carbone :

Matériaux à base de carbone, y compris les nanotubes, les nanofibres, les nanoscrolls, les buckybowls, les matériaux de charbon actif et le graphène les feuilles ont été analysées expérimentalement et théoriquement [26–28].

Cependant, en raison de faibles interactions entre H_2 et le carbone pur, ces matériaux ne présentent pas une capacité de stockage suffisante pour une utilisation commerciale dans des conditions de travail à température ambiante. Ajustement de Matériaux à base de C pour améliorer les interactions entre H_2 et absorbants puis améliorer la physisorption de H_2 est essentielle pour le développement du stockage de l'hydrogène [29,30].

Encapsulation de molécules plus petites dans la géométrie en forme de bol s'est tournée vers les applications possibles dans le stockage de l'hydrogène [31].

Les exemples les plus simples de tels systèmes sont le quadrannulène ($C_{16}H_8$, C_{4v}), le corannulène ($C_{20}H_{10}$, C_{5v}) et le sumanène. ($C_{21}H_{12}$, C_{3v}), mais le corannulène est le plus petit fragment incurvé de C_{60} fullerène.

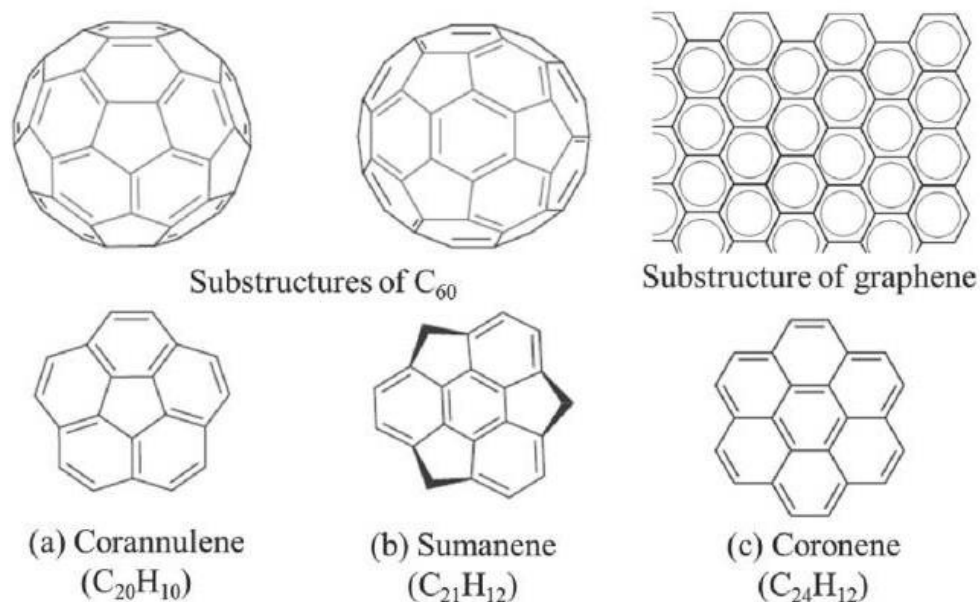


Figure I-7: Composés organiques, buckminsterfullerene C_{60} et de graphite[32].

I.6. La molécule de corannulène

I.6.1. Histoire de corannulène :

Encapsulation de molécules plus petites dans la géométrie en forme de bol s'est tournée vers les applications possibles dans le stockage de l'hydrogène.

Le corannulène (le plus petit buckybol) est une nanostructure en forme de bol matériau qui est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de cinq anneaux aromatiques péri fusionnés autour d'un anneau central à cinq membres (Fig.I-8).

Le corannulène a été synthétisé pour la première fois en 1966 par Barth et Lawton près de 20 ans avant la découverte des fullerènes en 1985 [33–34], et dont La structure des rayons X a été rapportée par Hanson et ses collègues en 1976 [35].

I.6.2. Caractérisation de corannulène :

Les corannulènes ($C_{20}H_{10}$, C_{5v}), les Buckybowls sont des hydrocarbures poly aromatiques en forme de bol π conjugués à symétrie C_{5v} . Ces matériaux ont deux faces, concaves (endo) et convexe (exo) avec des potentiels électrostatiques non équivalents et une distribution de charge non symétrique sur la surface moléculaire. Pour ces raisons, ils ont un dipôle permanent et présentent des propriétés physiques et chimiques particulières.

Il existe trois types de carbone dans la molécule de corannulène. Les dix carbones les plus éloignés liés à un hydrogène chacun sont donnés sous forme de carbones de jante (C_r), les cinq carbones les plus internes sur le cycle à cinq membres sous forme de carbones de moyeu (C_h) ; tandis que les cinq carbones restants se connectent entre le carbone de la jante et le carbone du moyeu en tant que carbones « pont » (C_b). La figure 8 montre la structure optimisée du corannulène au niveau de RWB97XD / 6-31G.

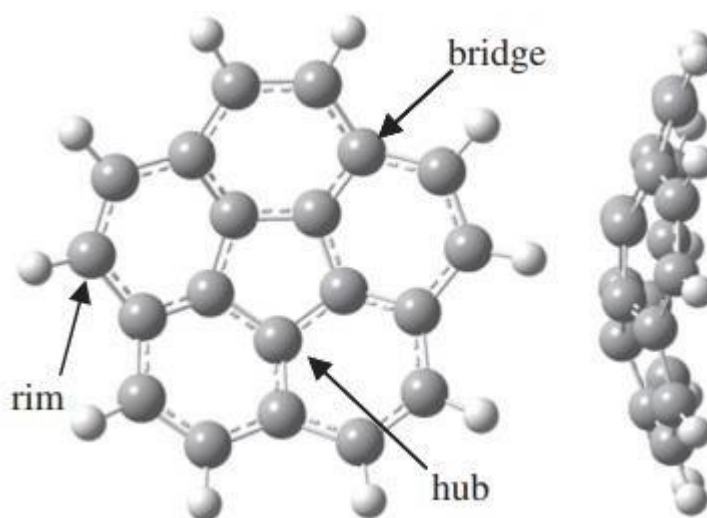


Figure I-8 : la structure optimisée du corannulène au niveau de RWB97XD / 6-31G

I.6.3. Usage de corannulène :

Les propriétés spécifiques des Buckybowls et de leurs dérivés ont été appliquées dans tous les domaines scientifiques [36–37]. Ces matériaux ont été utilisés en électronique organique [36–38], les accepteurs en cellules solaires [39], diodes électroluminescentes organiques [40–41] et semi-conducteurs [42,37]. Il existe de nombreuses études théoriques sur le corannulène et ses dérivés [29–43].

Références bibliographiques:

- [1] R. Boyle, Tracts, Containing New Experiments, Touching the Relation Betwixt Flame and air.
- [2] H. Cavendish XIX. Three papers, containing experiments on factitious air.
- [3] UCDSB. Origins of Elemental Names.
- [4] D. Heiserman, Exploring Chemical Elements and their compounds. Tab Books; 1992.
- [5] M-Rd. Valladares. Global Trends and Outlook for Hydrogen. IEA Hydrogen; 2017.
- [6] MA. Seeds, D. Backman, MM. Montgomery. Horizons: Exploring the Universe, Enhanced. Cengage Learning; 2016.
- [7] H. Derbal*, M. Belhamel et A. M'Raoui, L'hydrogène, vecteur énergétique solaire, 2007.
- [8] G. Dutton, A. Bristow, M. Page, C. Kelly, J. Watson, A. Tetteh, The hydrogen energy economy: its long-term role in greenhouse gas reduction, 2005.
- [9] J. Verne, The Mysterious Island; Signet Classics: New York, 1986.
- [10] J-L. Durville, J-C. Gazeau, J-M. Nataf, J. Cueugnet, B. LEGAIT. Filière hydrogène-énergie. 2015/07/CGE/SG.
- [11] Document de l'AFH2, Mémento de l'Hydrogène.
- [12] T. P. Dipietro, E. G. Skolnik, "Analysis of the H-Br based hydrogen production process", subcontract report DOE/GO/10170-710, 1997.
- [13] S. M'Raoui, 'Méthodes de Production d'Hydrogène', C.D.E.R, Bouzaréh, Alger.
- [14] H. Wendt, G. Kreysa, 'Génie Electrochimique, Principes et Propriétés', Editions Dunod, 2001.
- [15] A. Yamasaki, An overview of CO2 mitigation options for global warming-emphasizing CO2 sequestration options. J. Chem. Eng. Japan 2003, 36, 361.
- [16] S. Penner, J. Haraden, S. Mates, Long-term global energy supplies with acceptable environmental impacts. Energy (Oxford, United Kingdom) 1992, 17, 883.
- [17] U.S. Department of Energy, A national vision of America's transition to a hydrogen economy - to 2030 and beyond," United States Department of Energy, Washington, DC, 2002.
- [18] U.S. Department of Energy, Hydrogen posture plan: an integrated research, development, and demonstration plan, United States Department of Energy, Washington, DC, 2004.
- [19] R. Jr. Purcell, Why hydrogen? 1999.
- [20] A.K.M. F. Kibria, Y.H. Mo, K.S. Nahm, M.H. Yun, 'Electrochemical Hydrogen Storage Behaviors of CVD, AD and LA Grown Carbon Nanotubes in KOH', Medium, International Journal of Hydrogen Energy.
- [21] E. Poirier, R. Chahine, T.K. Bose, 'Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures', International Journal of Hydrogen Energy.
- [22] W. Leung, N. March, H. Motz, Phys. Lett.
- [23] A. Khadraoui, Étude ab initio du stockage d'hydrogène dans l'intermétallique TiFe, 6/2018.
- [24] https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-structure-dun-reservoir-dhydrogene-liquide-9_fig4_313550468, 04/05/2021,13:45.
- [25] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamya, Stockage de l'hydrogène dans les solides, AFHYPAAC 11 (2014).

- [26] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353.
- [27] D.J. Browning, M.L. Gerrard, J.B. Lakeman, I.M. Mellor, R.J. Mortimer, M.C. Turpin, *Nano lett.*
- [28] L. Scanlon, P. Balbuena, Y. Zhang, G. Sandi, C. Back, W. Feld, J. Mack, M. Rottmayer, J. Riepenhoff, *J. Phys. Chem.*
- [29] A.Y. Rogachev, A.S. Filatov, A.V. Zabula, M.A. Petrukhina, *Phys. Chem. Chem. Phys.*
- [30] P.A. Denis, *J. Phys. Chem.*
- [31] P. Pilleri, D. Herberth, T.F. Giesen, M. Gerin, C. Joblin, G. Mulas, G. Mallocci, J.U. Grabow, S. Brünken, L. Surin, B.D. Steinberg, K.R. Curtis, L.T. Scott, *Mon. Not. R. Astron.*
- [32] X. Li, F. Kang, M. Inagaki, *Buckybowls: Corannulene and Its Derivatives*, 2016.
- [33] W.E. Barth, R.G. Lawton, *Dibenzo[ghi,mno]fluoranthene*, *J. Am. Chem. Soc.*
- [34] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Solid C60: a new form of carbon*, *Nature* 347 (1990) 354–358.
- [35] J.C. Hanson, C.E. Nordman, *The crystal and molecular structure of corannulene, C20H10*, *Acta Crystallogr.*
- [36] R.Q. Lu, W. Xuan, Y.Q. Zheng, et al., *A corannulene-based donor-acceptor polymer for organic field-effect transistors*, *RSC Adv.*
- [37] D. Pappo, T. Mejuch, O. Reany, et al., *Diverse functionalization of corannulene: easy access to pentagonal superstructure*, *Org. Lett.*
- [38] R. Chen, R.Q. Lu, K. Shi, et al., *Corannulene derivatives with low LUMO levels and dense convex-concave packing for n-channel organic field-effect transistors*, *Chem. Commun.*
- [39] R.Q. Lu, Y.Q. Zheng, Y.N. Zhou, et al., *Corannulene derivatives as non-fullerene acceptors in solution-processed bulk heterojunction solar cells*, *J. Mater. Chem.*
- [40] J. Mack, P. Vogel, D. Jones, et al., *The development of corannulene-based blue emitters*, *Org. Biomol. Chem.*
- [41] N. Yamada, K. Ueno, J. Nishimura, Y. Okada, *Corannulene Compound and Organic Light-Emitting Device*.
- [42] D. Miyajima, K. Tashiro, F. Araoka, et al., *Liquid crystalline corannulene responsive to electric field*, *J. Am. Chem. Soc.*
- [43] E. Tahmasebi, Z. Biglari, E. Shakerzadeh, *Theoretical insight into the impact of sumanene functionalization with BH and NH groups on its ozone addition features*.

Chapitre II

Méthodes de la chimie quantique

Introduction

Le développement de la mécanique quantique a donné lieu à des progrès importants dans le domaine des études des systèmes électroniques (atomes, molécules, ...) et de leur interaction avec le rayonnement. Les lois de la mécanique quantique et la seule connaissance de l'espèce chimique permettent de calculer en principe toute observable physique : c'est le domaine de la chimie quantique. Avec l'arrivée massive des ordinateurs, se sont développées les simulations quantiques, qui permettent aujourd'hui de mieux explorer et de comprendre les propriétés de la matière. Les logiciels de chimie quantique sont basés sur de nombreuses méthodes qui permettent la résolution approchée de l'équation de Schrödinger [1].

II.1. Equation de Schrödinger

En 1926, est apparu la formalisation mathématique, d'Erwin Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933) du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes sous la forme d'une équation d'onde [2].

La connaissance de la fonction permet alors d'accéder aux propriétés physiques et chimiques de ce dernier.

L'approche DFT fait partie de la famille des calculs basés uniquement sur les équations de la mécanique quantique. Elle consiste à résoudre une équation de type Schrödinger indépendante du temps :

Ψ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{I.1})$$

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (\text{I.2})$$

Born et Oppenheimer [1] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{I.3})$$

manière approchée.

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- Structures et énergies moléculaires ;
- Energies et structures des états de transition ;
- Fréquences de vibration, spectres IR et Raman ;
- Propriétés thermochimiques ;
- Energies de liaison ;
- Chemins réactionnels ;
- Orbitales moléculaires ;
- Charges atomiques ;
- Moments multipolaires ;
- Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques ;
- Affinités électroniques et potentiels d'ionisation ;
- Polarisabilités et hyperpolarisabilités ;
- Potentiels électrostatiques et densités électroniques ;
- etc.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans la théorie quantique, l'approximation adiabatique qui consiste à traiter le mouvement des électrons séparément de celui des noyaux est généralement connue sous le nom de l'approximation de Born-Oppenheimer [1]. En raison de la grande différence entre la masse d'un électron et la masse d'un noyau, ce dernier est considéré comme immobile. Son énergie cinétique est alors nulle et l'énergie interaction noyau-noyau est une constante. Dans ce cas, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext}, \quad (\text{I.4})$$

Où V_{ext} est le potentiel extérieur de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

II.3. Les méthodes de la chimie quantique

II.3.1. Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

L'approximation mono-électronique consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif V_{eff} , donné par la somme des interactions électrons-noyaux V_{en} et d'un potentiel V_{ee} , dit de Hartree (ou du champ moyen), qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Le potentiel effectif peut être décrit par le terme de la densité d'électrons $\rho(r)$ [3] :

$$H = T_e + V_{eff}[\rho(r)] + V_{ext} \quad (\text{I.5})$$

Dans cette approximation, proposée par Hartree en 1927, la fonction d'onde de N_e électrons $\Psi(r_i)$ est remplacée par le produit des fonctions d'ondes d'un seul électron $\psi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{N_e} \prod_i^{N_e} \psi_i(r_i) \quad (\text{I.6})$$

En 1930, Fock [4] remarqua que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli, ce qui a comme conséquence de négliger un terme important, le terme d'échange. Les équations de Hartree-Fock contiennent donc, en plus des termes de Hartree [5], un terme dit d'échange. Ce dernier est non-linéaire et possède un caractère non local. Il s'en suit que ces équations sont difficiles à résoudre numériquement, surtout lorsque le système étudié comprend un grand nombre d'électrons comme dans le cas des solides.

II.3.2. 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 [6].

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 [6]. Les plus utilisées dans la littérature est 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.

II.3.3. 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 [7].

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{NR} \quad (I.7)$$

Cette différence d'énergie représentant la corrélation électronique, n'est pas à négliger 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).

II.3.4. Les méthodes post-HF :

II.3.4.1 La méthode de l'interaction de configurations :

La méthode de l'Interaction de Configurations (IC) consiste à déterminer les meilleures fonctions d'onde ψ d'un système poly électronique, sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater décrivant chacun une configuration possible du système [6]. La minimisation de l'énergie du système nous conduit à l'obtention d'une fonction d'onde totale évaluée par le principe variationnel.

II.3.4.2. La méthode Moller Plesset (MPn) :

La théorie de Møller-Plesset [8] d'ordre n (MPn) est basée sur la théorie des perturbations 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 somme des opérateurs de Fock monoélectroniques et une petite perturbation.

Les méthodes MPn 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.

II.3.5. 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 ρ 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 [9] ont rendu possible l'application de la DFT à la chimie.

II.3.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (Les fondement de la DFT) 1964 :

Hohenberg et Kohn [10], 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 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, est une fonctionnelle unique de sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$E = E[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I.8})$$

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 $\rho(\mathbf{r})$ est supérieur à celle de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$E[\rho_0] < E[\rho], \forall \rho \neq \rho_0 \quad (\text{I.9})$$

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.

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad \text{avec} \quad \int \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = M \quad (\text{I.10})$$

II.3.5.2. 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 posé 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 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ que le système réel. Pour ce système l'équation (8) serait :

$$E^0[\rho(\vec{r})] = F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I.11})$$

Avec

$$F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] = \hat{T}^0[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.12})$$

$$V_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{r}' \quad (\text{I.13})$$

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

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = F_{HF}[\rho(\vec{r})] - F_{HF}^0[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.14})$$

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

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 (mono-électroniques) correspondant au système fictif. La seconde approximation consiste donc à exprimer l'énergie cinétique des électrons au moyen des orbitales mono-électroniques et elle est donnée par l'équation suivante :

$$T^0[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^m \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{I.16})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T^0[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}^0[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (\text{I.17})$$

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 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

Avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.19})$$

Et

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i|^2 \quad (\text{I.20})$$

II.3.5.3. 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 interélectroniques, quant à la seconde, elle arrange instantanément le mouvement des électrons et les corrèle.

II.3.5.4. 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.

II.3.5.5. 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 [11].

De nos jours, les fonctionnelles hybrides sont les plus utilisées par les chimistes. Dans ce cas, la fonctionnelle 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.

II.4. Les méthodes de la mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire est une méthode de calcul permettant la description des espèces chimiques à l'échelle atomique. Apparue en 1930, la méthode est basée sur l'utilisation des équations de la mécanique Newtonienne [12]. 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 :

$$E_{SE} = \sum_{\text{liaisons}} E_{str}(l) + \sum_{\text{angles}} E_{bend}(\theta) + \sum_{\text{dièdres}} E_{tor}(\omega) + \sum E_{vdw} + \sum E_{\text{élect}} + \sum E_{\text{terme croisés}} \quad (I.21)$$

Les différents termes constituant l'équation (21) 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 $E(r) = A \cdot \exp(r/r_0) - (B/r^6)$. 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 $E_{el} = \sum q_1 q_2 / r_{ij}$. 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) [13], CHARMM (Karplus) [14], ECEPP (Scherega) [15] pour

l'étude des protéines et MM2 [16], MM3 [17], MM4 [18] (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.

Références bibliographiques:

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. Ann. Phys. (1927), 84, 457.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. (1926), 76, 361.
- [3] L. Zosiak, Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters, Ph.D. thesis, Strasbourg University (2013).
- [4] D. R. Fock, Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, Z. Phys. 61 (1930) 126.
- [5] D. R. Hartree, M. K. Aydinol, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89.
- [6] P. Chaquin ; « Manuel de chimie théorique : application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire » (2000).
- [7] P. O. Löwdin; Phys. Rev. 97 (1955) 1474.
- [8] C. C. Møller, M. S. Plesset; Phys. Rev. 46 (1934) 618.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham; Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn; Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [12] D. H. Andrews; Phys. Rev. 36 (1930) 544.
- [13] P. K. Weiner, P. A. Kollman; J. Comput Chem. 2 (1981) 287.
- [14] M. Karplus; J. Comput Chem. 4 (1983) 187.
- [15] F. A. Momany, L. M. Carruthers, R. F. McGuire, H. A. Scheraga; J. Phys. Chem. 78 (1974) 1595.
- [16] N. L. Allinger; J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 8127.
- [17] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J-H. Lii; J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8522.
- [18] N. L. Allinger, J-H. Lii; J. comp. Chem. Soc. 17 (1996) 642.

Chapitre III

Le stockage de H₂ dans le corannulène et
ses dérivés

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de l'hydrogène dans certains des dérivés du corannulène et étudié l'effet de différents groupes substituants dans le corannulène sur l'énergie d'interaction avec la molécule de dihydrogène (H₂), en utilisant la méthode DFT. Nous avons également calculé le moment dipolaire, l'écart énergétique HOMO-LUMO et la profondeur du bol de chaque corannulène substitué.

Le but c'est de comparer ce qu'apporte un groupement attracteur et un groupement donneur vis à vis de l'adsorption de l'hydrogène et de voir également quelles sont les meilleures positions des groupements qui donnent les meilleures énergies d'interaction.

III.1.Méthodologie

III.1.1. Calculs initiaux :

L'optimisation de la géométrie de toutes les structures a été réalisée, sans contraintes géométriques, au niveau WB97XD/6-31 G de la théorie. Cette fonctionnelle DFT a été choisie pour prendre en considération les interactions de dispersion résultantes dans les systèmes hydrogène-dérivés du corannulène.

Pour l'évaluation de l'interaction de H₂ avec les dérivés du corannulène et afin d'obtenir la position d'adsorption la plus stable de chaque structure, l'orientation choisie est celle où l'hydrogène est perpendiculaire au corannulène (hydrogène positionné tout au long de l'axe z, centré et perpendiculaire au cycle pentagone du corannulène), dans la concavité de la molécule du corannulène.

Dans notre étude systématique, le premier système modèle étudié est la molécule de corannulène pure (pristine). Cette dernière est prise comme une référence pour tout type de comparaison. Tandis que les autres systèmes étudiés résultent de la substitution de l'atome H lié au carbone dans la position « rim » par différents groupements, dans la molécule de corannulène.

Deux groupements ont été sélectionnés, à savoir un groupement donneur (NH₂) et un groupement attracteur (NO₂).

Les calculs quanto-chimiques ont été effectués, pour tous les systèmes considérés, en utilisant le programme Gaussian 09 [1]. Le programme GaussView 05 [2] a servi pour la visualisation des résultats.

III.1.2. Calcul l'énergie de l'interaction :

L'énergie d'interaction de l'hydrogène moléculaire avec des dérivés du corannulène est définie comme suite :

$$E_{\text{int}}(\text{AB}) = E(\text{AB}) - [E(\text{A}) + E(\text{B})] \quad (\text{III.1})$$

Où, E (AB) est l'énergie du complexe hydrogène-adsorbant, E(A) et E(B) sont l'énergie des molécules d'adsorbant et d'hydrogène, respectivement [3].

Donc, l'équation explicite est :

$$E_{\text{int}}(\text{Corannulène} + \text{H}_2) = E(\text{Corannulène} + \text{H}_2) - [E(\text{corannulène}) + E(\text{H}_2)]$$

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Dérivés du corannulène :

Nous avons substitué des atomes H périphériques du corannulène par des groupements NH₂ (Fig.III-1) et NO₂ (Fig.III-2). Nous avons générés 14 dérivés pour chaque groupement, comme suit :

- L'un d'eux concerne la substitution d'un atome H périphérique (mono-substitution) (structure 1).
- Cinq structures concernent la substitution de deux atomes H (di-substitution) (structures 2-6).
- Huit structures concernent la substitution de trois atomes de H (tri-substitution) (structures 7-14).

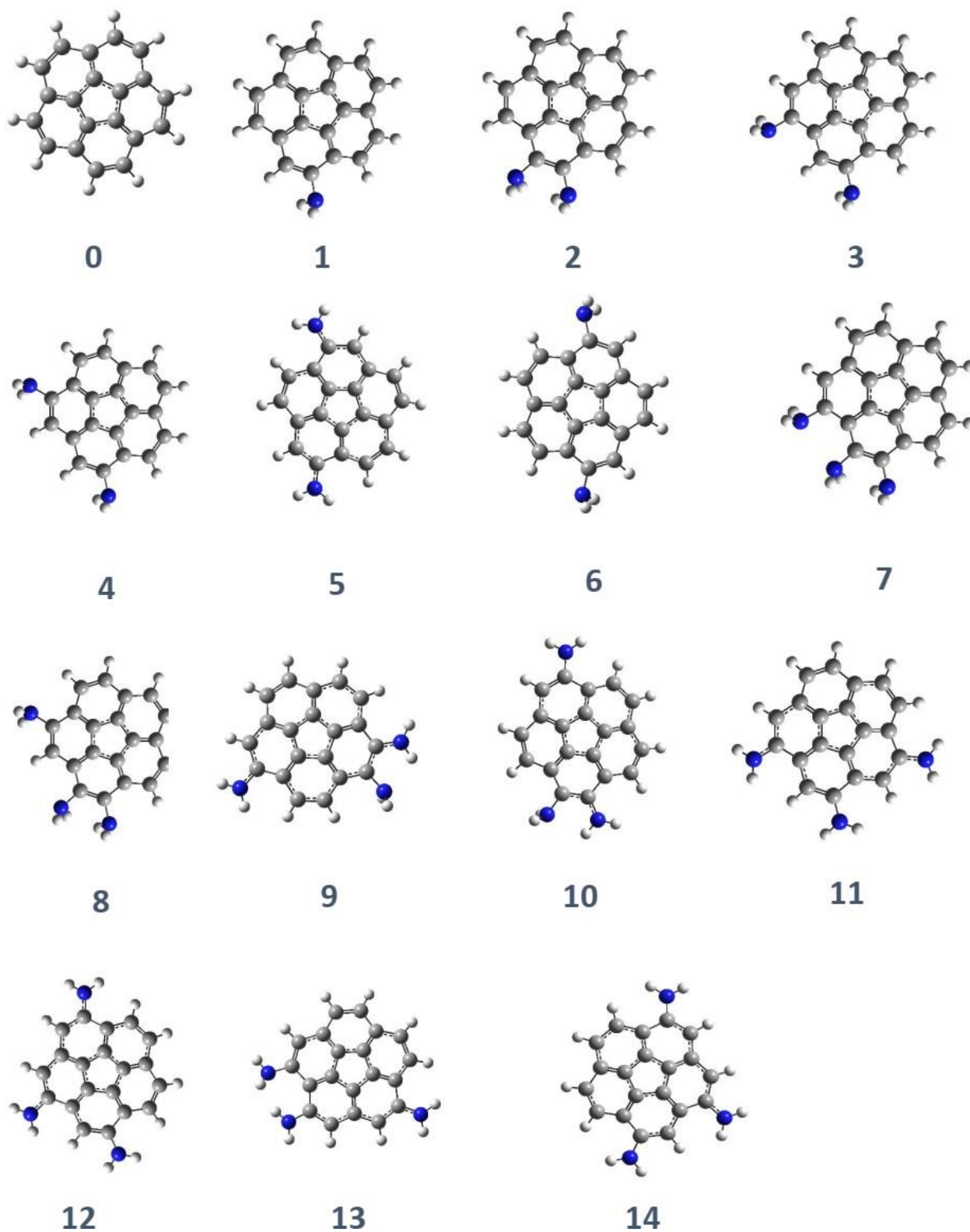


Figure III-1 : Structures des dérivés NH₂-Corannulène

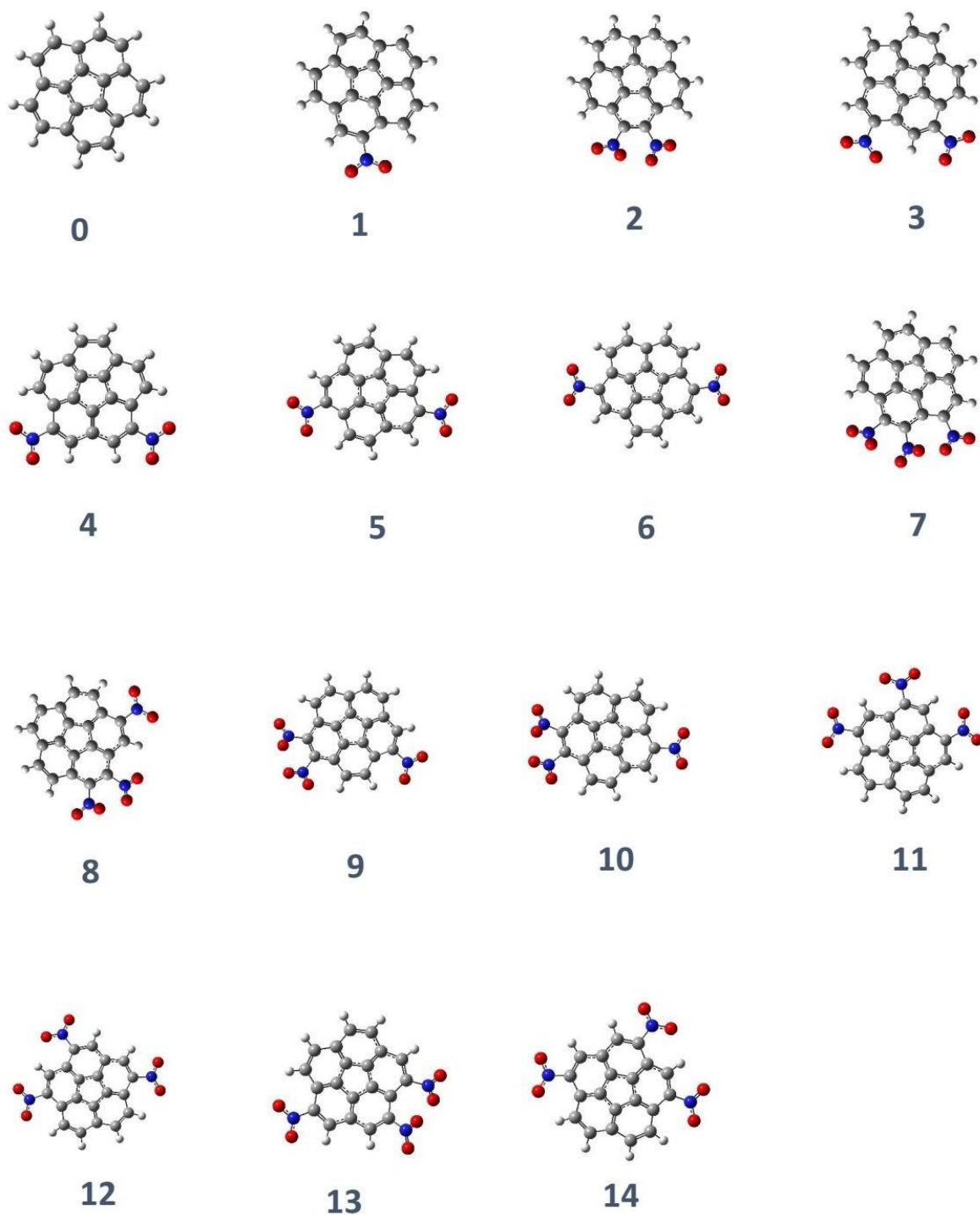


Figure III-2 : Structures des dérivés NO₂-Corannulène

Tableau III-1 : Valeurs des énergies d'optimisation (Hartree), du moment dipolaire (μ , Debye), de l'écart d'énergie HOMO-LUMO (Δ_{H-L} , eV), de la profondeur du bol (\hat{A}), de la distance d'équilibre (\hat{A}) et de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du corannulène et du NH₂-corannulène et la position de H₂ après optimisation des systèmes étudiés.

Structure	Substituant	E de substituant	μ (Debye)	H-L gap (eV)	Bowl depth (\hat{A})	E de (Substituant +H ₂)	μ (Debey)	H-L gap (eV)	Bowl depth (\hat{A})	Eq. D (\hat{A})	position de H2 après optimisation	E_{int} (Kcal/ mol)
0	corannulene	-767,711	2,255	0,298	4,636	-768,887	2,279	0,299	4,658	2,585	P	-2,403
1	C-NH2(1)	-823,036	3,384	0,264	4,914	-824,212	3,391	0,264	4,932	2,532	P	-2,447
2	C-NH2(1-2)	-878,356	3,224	0,255	4,941	-879,531	3,236	0,255	4,959	2,532	P	-2,491
3	C-NH2(1-3)	-878,36	4,522	0,26	4,918	-879,536	4,524	0,26	4,936	2,772	H	-2,83
4	C-NH2(1-4)	-878,361	3,175	0,263	4,926	-879,537	3,187	0,263	4,944	2,532	P	-2,466
5	C-NH2(1-5)	-878,361	3,008	0,263	4,943	-879,537	3,023	0,263	4,961	2,551	P	-2,466
6	C-NH2(1-6)	-878,359	2,778	0,249	4,955	-879,535	2,793	0,249	4,973	2,528	P	-2,478
7	C-NH2(1-2-3)	-933,68	5,681	0,254	4,92	-934,856	5,674	0,254	4,938	2,569	P	-2,453
8	C-NH2(1-2-4)	-933,681	3,696	0,259	4,94	-934,857	3,7	0,259	4,959	2,577	P	-2,459
9	C-NH2(1-2-5)	-933,68	3,544	0,257	4,961	-934,856	3,554	0,257	4,979	2,566	P	-2,497
10	C-NH2(1-2-6)	-933,679	2,715	0,243	4,977	-934,855	2,733	0,243	4,996	2,559	P	-2,491
11	C-NH2(1-3-5)	-933,684	4,563	0,26	4,937	-934,86	4,573	0,26	4,965	2,567	P	-2,484
12	C-NH2(1-3-6)	-933,684	3,165	0,25	4,954	-934,859	3,174	0,25	4,972	2,561	P	-2,478
13	C-NH2(1-4-5)	-933,685	3,193	0,261	4,939	-934,861	3,203	0,262	4,957	2,57	P	-2,453
14	C-NH2(1-4-6)	-933,684	3,165	0,25	4,954	-934,859	3,178	0,25	4,972	2,562	P	-2,478

Tableau III-2 : Valeurs des énergies d'optimisation (Hartree), du moment dipolaire (μ , Debye), de l'écart d'énergie HOMO-LUMO (Δ_{H-L} , eV), de la profondeur du bol (\hat{A}), de la distance d'équilibre (\hat{A}) et de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du corannulène et du NO₂-corannulène et la position de H₂ après optimisation des systèmes étudiés.

Structure	Substituant	E de substituant	μ (Debye)	H-L gap (eV)	Bowl depth (\hat{A})	E de (Substituant +H ₂)	μ (Debey)	H-L gap (eV)	Bowl depth (\hat{A})	Eq. D (\hat{A})	position de H2 après optimisation	E_{int} (Kcal/ mol)
0	corannulene	-767,711	2,255	0,298	4,636	-768,887	2,279	0,299	4,658	2,585	P	-2,403
1	C-NO2(1)	-972,06	6,03	0,264	4,947	-973,236	6,014	0,264	4,781	2,569	P	-2,409
2	C-NO2(1-2)	-1176,384	9,234	0,259	4,933	-1177,56	9,202	0,259	4,957	2,854	H	-2,71
3	C-NO2(1-3)	-1176,405	9,22	0,259	4,945	-1177,581	9,2	0,259	4,994	2,849	H	-2,641
4	C-NO2(1-4)	-1176,405	5,652	0,261	4,966	-1177,581	5,603	0,261	4,982	2,95	H	-2,428
5	C-NO2(1-5)	-1176,406	3,581	0,262	5	-1177,582	3,582	0,263	4,664	2,574	P	-2,309
6	C-NO2(1-6)	-1176,406	1,306	0,257	5,032	-1177,581	1,303	0,257	5,053	2,576	P	-2,334
7	C-NO2(1-2-3)	-1380,717	12,884	0,264	4,957	-1381,893	12,81	0,264	4,978	2,875	H	-2,704
8	C-NO2(1-2-4)	-1380,726	9,908	0,258	4,956	////	////	////	////	////	////	////
9	C-NO2(1-2-5)	-1380,728	7,967	0,263	4,988	-1381,905	7,934	0,263	5,007	2,854	H	-2,704
10	C-NO2(1-2-6)	-1380,728	3,785	0,256	5,026	-1381,904	3,77	0,256	5,045	2,573	P	-2,328
11	C-NO2(1-3-5)	-1380,747	8,957	0,264	4,977	-1381,923	8,955	0,264	4,997	2,586	P	-2,271
12	C-NO2(1-3-6)	-1380,747	4,479	0,256	5,011	-1381,923	4,465	0,256	5,031	2,579	P	-2,284
13	C-NO2(1-4-5)	-1380,735	7,742	0,266	4,976	-1381,911	7,736	0,266	4,998	2,605	P	-2,259
14	C-NO2(1-4-6)	-1380,747	4,479	0,256	5,011	-1381,923	4,476	0,257	5,031	2,855	H	-2,61

III.2.2. Distance d'équilibre :

La distance d'équilibre fait référence à la distance entre le plan du cycle central à cinq membres et l'atome d'hydrogène de H₂, le plus proche de ce plan (Fig.III-3).

La distance entre H₂ et chacun des composés de corannulène substitués est indiquée dans les tableaux III-1 et III-2. Avant le calcul, la distance a été prise, par défaut, de 2 Å. Après optimisation, deux cas ont été relevés :

- Le premier cas est celui où le H₂ reste dans la position perpendiculaire. La distance d'équilibre du corannulène pure a été trouvée supérieure à celles notées dans les systèmes substitués par les groupements NH₂ et NO₂. Cependant, une exception a été enregistrée dans les structures 11 et 13 pour le second groupement (Tableau.III-2)
- Le second cas est celui où le H₂ prend la position horizontale. Ainsi, la distance d'équilibre dans les systèmes substitués est devenue supérieure à celle notée dans le corannulène pure. Généralement, Nous observons une légère augmentation de la distance lorsque nous ajoutons un substituant de plus au corannulène.

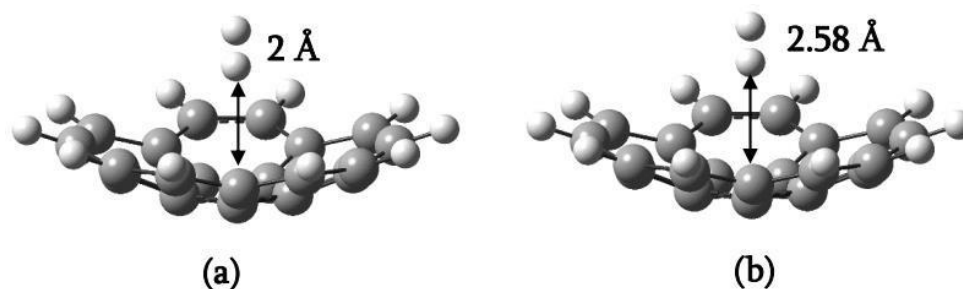


Figure III-3: La distance d'équilibre au niveau WB97XD / 6-31 G de la théorie DFT.

(a) La distance d'équilibre pour le corannulène avant optimisation.

(b) La distance d'équilibre pour le corannulène après optimisation.

L'ajout de plusieurs groupements fonctionnels, particulièrement le NO₂, s'avère générer une gêne stérique dans le plan horizontal. Par conséquent, les molécules NO₂ prennent une légère position perpendiculaire (suivant l'axe z) et donc des forces intermoléculaires semblent naître entre les atomes d'oxygène et l'hydrogène de H₂, qui ferait que ce dernier s'incline et prenne la position horizontale.

A l'intérieur du même nombre de substitution, la position horizontale de H₂ semble avantager et renforcer l'interaction hydrogène-système.

III.2.3. Moment dipolaire et énergie d'interaction :

Le calcul du moment dipolaire est important dans le phénomène d'adsorption de H₂. Leurs valeurs pour les molécules de corannulène substituées, avec et sans H₂, sont résumées dans les tableaux III-1 et III-2. Les résultats montrent que dans les systèmes substitués avec NH₂ l'ajout de H₂ fait augmenter le moment dipolaire. L'effet inverse est noté pour les systèmes substitués avec NO₂. Aussi, Les résultats indiquent que le moment dipolaire de tous les corannulène substitués, avec et sans H₂, dépasse celui du corannulène pur, à l'exception du NO₂ substitué (1-6).

D'une façon globale, à partir des tableaux III-1 et III-2, nous avons remarqué, que la substitution par les groupements NH₂ et NO₂ affecte les énergies d'interactions avec le corannulène. En effet, avec le premier groupement, toutes les E_{int} des systèmes substitués dépassent celle du corannulène pure, pendant que celles calculées pour NO₂ sont moins fortes. Cela signifie que l'énergie de liaison dépend sur la nature du substituant.

Par ailleurs, il est important de mentionner que seulement les géométries donnant naissance à une position horizontale du H₂ qui aboutiraient à un renforcement de l'interaction H₂-système.

Les valeurs des énergies d'interactions calculées pour l'adsorption de l'hydrogène sur le corannulène et ses dérivés dans nos systèmes étudiés démontrent l'existence d'un mécanisme de physisorption (intervalle de ≈ 0.23 à ≈ 2.30 kcal/mol).

A partir des tableaux III-1 et III-2, nous avons pu établir les classifications suivantes, en se basant sur les énergies d'interaction H₂-système :

Pour le groupement NH₂ :

- La meilleure position de bi-corannulène est NH₂ (1-3) et la pire est NH₂ (1-4) et NH₂ (1-5) ;
- La meilleure position du tri-corannulène est NH₂ (1-2-5) et la pire est NH₂ (1-4-5).

Pour le groupe NO₂ :

- La meilleure position de bi-corannulène est NO₂ (1-2) et la pire est NO₂ (1-5) ;
- La meilleure position du tri-corannulène est NO₂ (1-2-4) et NO₂ (1-2-5) et la pire est NO₂ (1-4-5).

Donc en général :

- La meilleure position pour le groupe NH₂ est NH₂ (1-3) et la pire est NH₂ (1) ;
- La meilleure position pour le groupe NO₂ est NO₂ (1-2) et la pire est NO₂ (1-3-5).

Tableau III-3 : Classification de l'énergie de liaison pour corannulène et substitué, minimum et maximum énergie pour chaque type de substitué.

Type de substitué	Comparaison	Min énergie	Max énergie
Mono	NH ₂ >NO ₂ >Corannulène	/	/
Bi	NH ₂ >NO ₂ >Corannulène Sauf NO ₂ (1-2)	NH ₂ (1-4) et NH ₂ (1-5). NO ₂ (1-5).	NH ₂ (1-3). NO ₂ (1-2).
Tri	NH ₂ >NO ₂ >Corannulène Sauf NO ₂ (1-2-3) et NO ₂ (1-4-6)	NH ₂ (1-4-5). NO ₂ (1-2-5) et NO ₂ (1-4-5).	NH ₂ (1-2-5). NO ₂ (1-2-4).

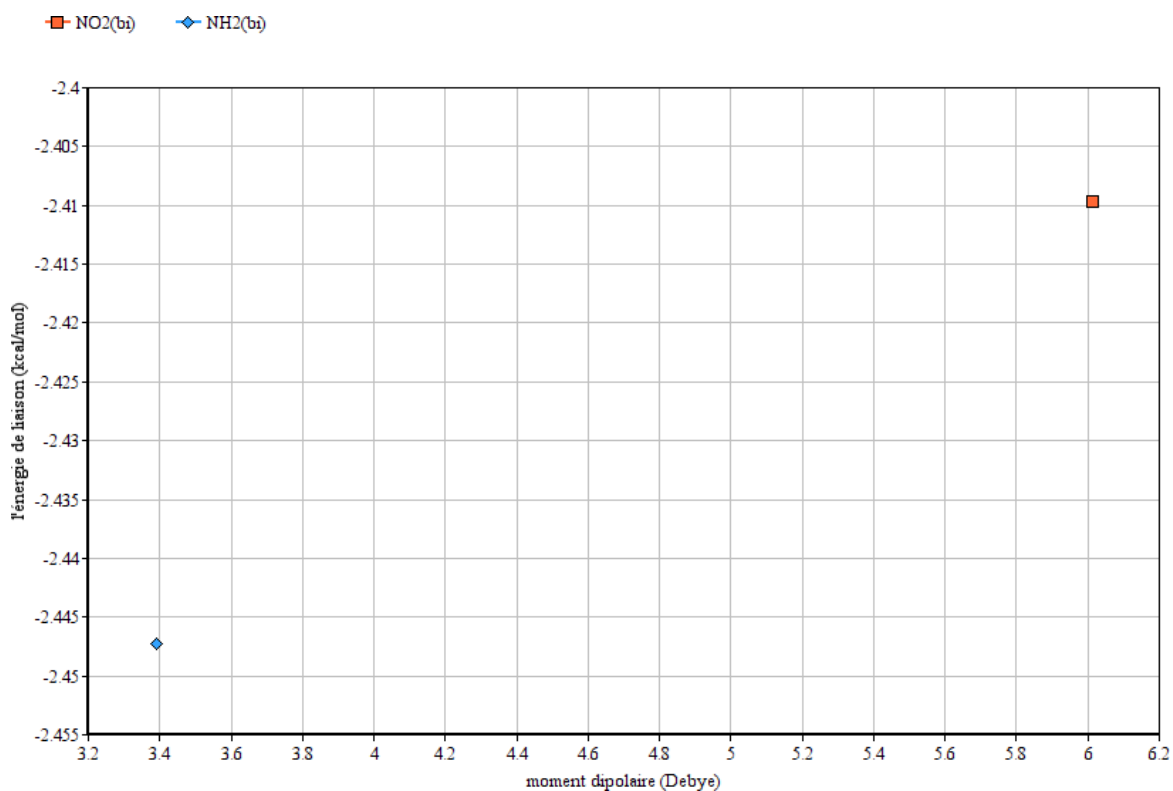


Figure III-4 : Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène mono-substitué

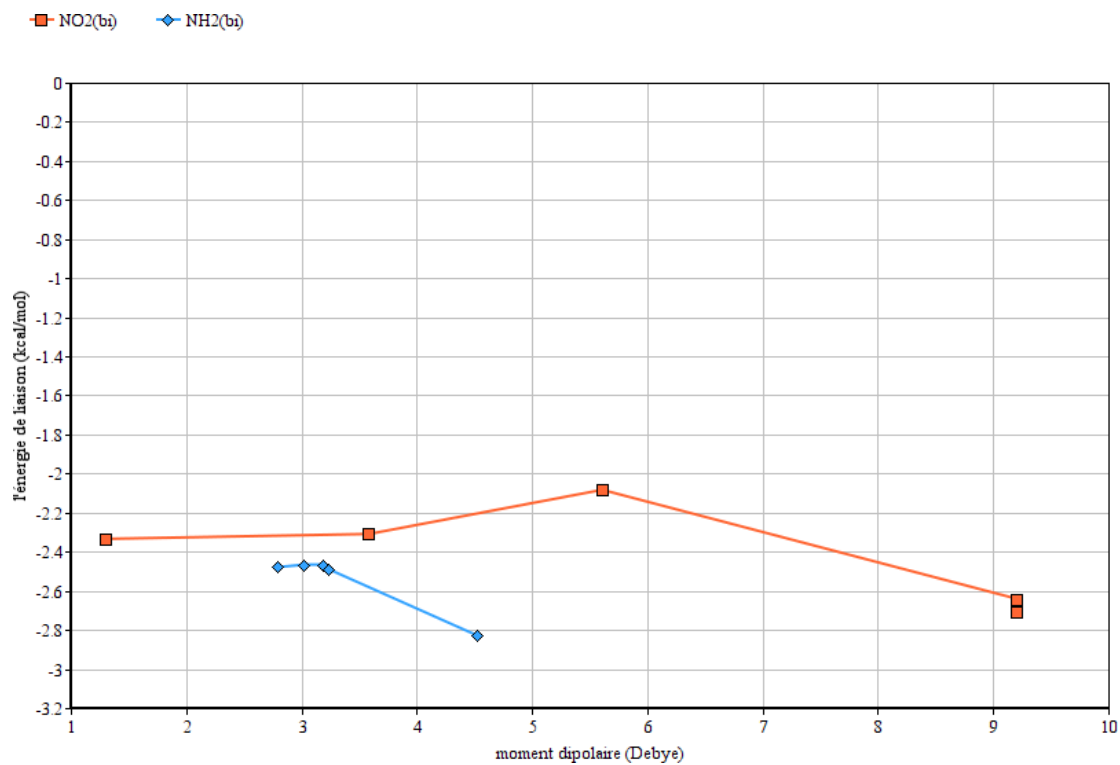


Figure III-5 : Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène bi-substitué

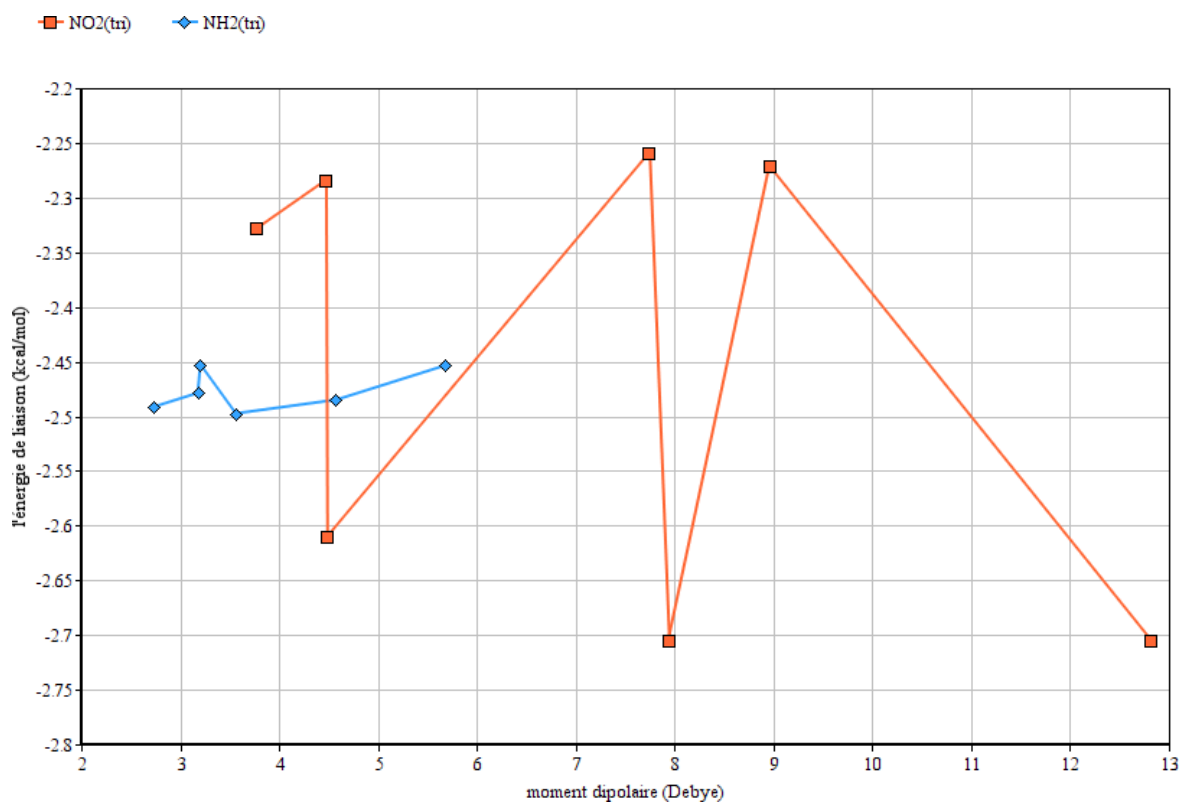


Figure III-6 : Évolution de l'énergie de liaison en fonction du moment dipolaire de corannulène tri-substitué

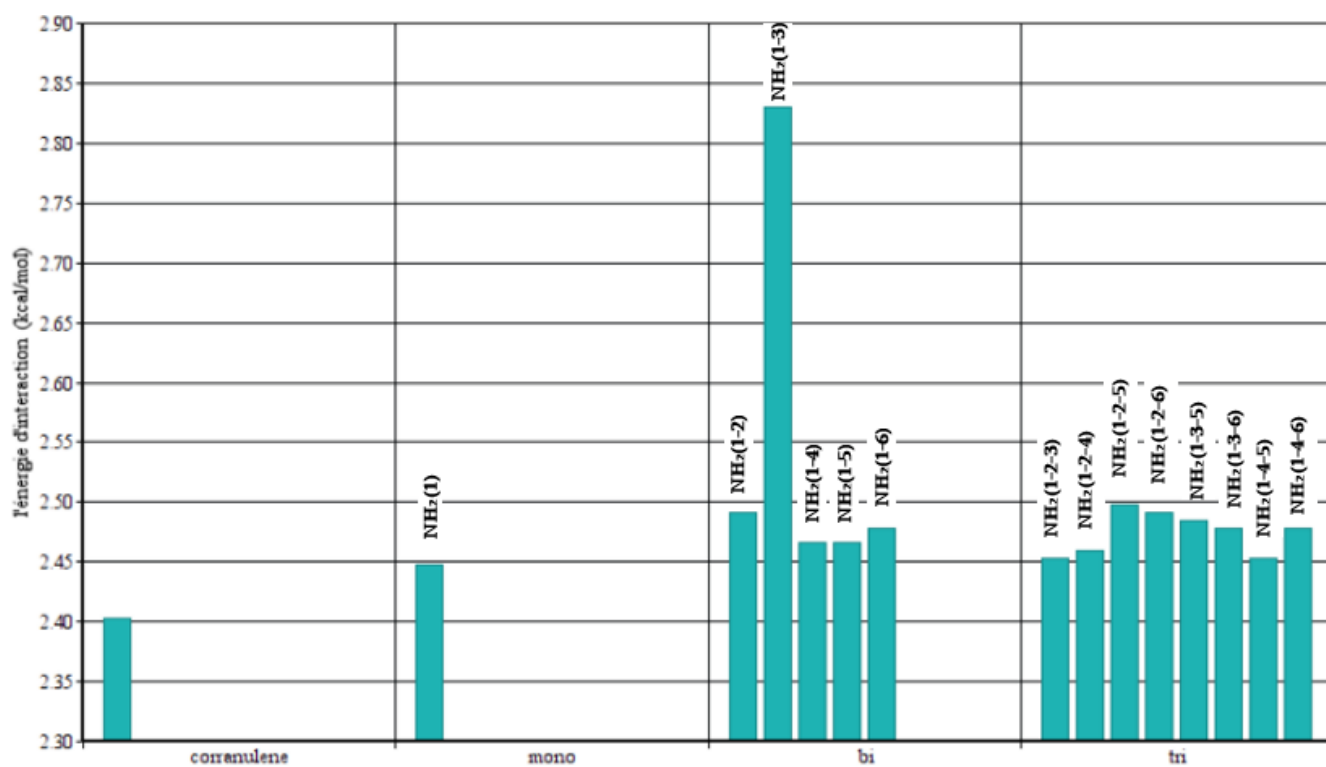


Figure III-7 : Histogramme de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du NH₂-corannulène

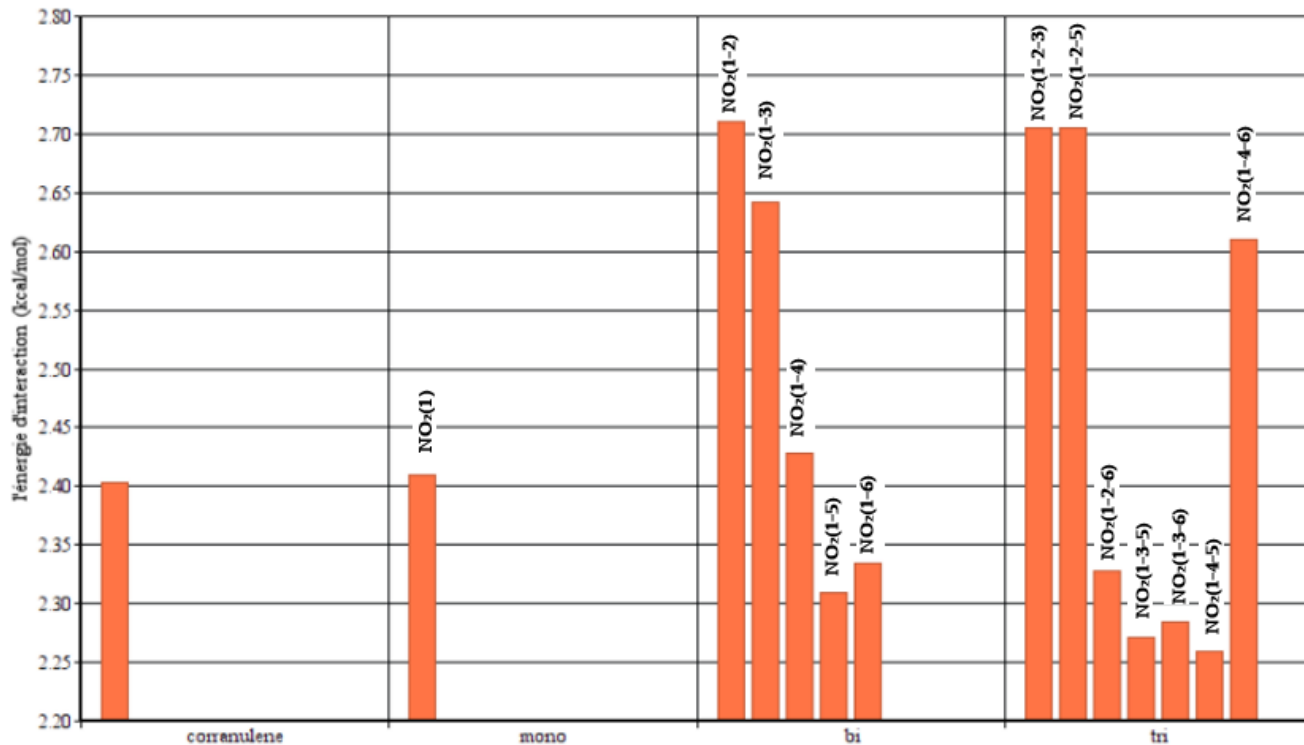


Figure III-8 : Histogramme de l'énergie d'interaction (E_{int} kcal/mol) du NO₂-corannulène

III.2.4. Profondeur du bol :

La molécule de corannulène est appelée en anglais un « Buckybowl » due à sa forme géométrique en forme de bol.

La profondeur du bol est la distance entre l'anneau pentagone du corannulène et l'atome substituant (l'atome substituant ici est l'azote). Les résultats présentés dans les tableaux III-1 et III-2 montrent les valeurs, avant et après, l'adsorption de H₂.

Les résultats indiquent que la profondeur du bol de tous les corannulènes substitués, avec et sans H₂, dépasse celui du corannulène pur. Ce bol qui se creuse davantage avec la substitution a un impact systématique sur le moment dipolaire, comme ça l'est clairement mentionné sur les tableaux III-1 et III-2 (valeurs des μ des systèmes substitués > la valeur μ du corannulène pur).

D'autre part, il a été trouvé que la profondeur du bol du NO₂ est légèrement en hausse par rapport à celle du NH₂, dans l'ensemble.

Tableau III-4 : Classification de la profondeur du bol pour le corannulène et ses dérivés, valeur minimale et maximale pour chaque type de substitution.

Type de substituée	Comparaison	Valeur Min.	Valeur Max.
Mono	NH ₂ >NO ₂ >Corannulène	/	/
Bi	NO ₂ >NH ₂ >Corannulène (Sauf NH ₂ (1-2) et NH ₂ (1-5))	NH ₂ (1-3) NO ₂ (1-5)	NH ₂ (1-6) NO ₂ (1-6)
Tri	NO ₂ >NH ₂ >Corannulène	NH ₂ (1-2-3) NO ₂ (1-2-3)	NH ₂ (1-2-6) NO ₂ (1-2-6)

III.2.5. Stabilité des isomères :

L'écart d'énergie HOMO – LUMO a été utilisé comme mesure de la stabilité car, un grand écart indique qu'il est difficile d'ajouter des électrons à un LUMO élevé et éliminer les électrons d'HOMO profond [4], donc plus l'écart est grand, plus la stabilité de la molécule est grande. Les valeurs de l'écart énergétique du corannulène pure et corannulène substitués, avec et sans H₂, sont rapportés dans les tableaux III-1 et III-2.

Les résultats indiquent que la substitution, par les deux groupements fonctionnels, élèverait la réactivité de la molécule (le corannulène pure détient l'écart énergétique le plus important).

Dans la tri-substitution, il est à retenir que le NO₂ est plus stable que le NH₂, de par les valeurs indiquées dans le tableau III-5.

Les orbitales frontières du corannulène, et les molécules de corannulène mono-, di et tri substituées, adsorbant le H₂, sont représentées sur les figures III-9 et III-10. Pour le groupement NH₂, nous avons remarqué que les orbitales frontières HOMO-LUMO sont réparties sur l'ensemble de la molécule. Les groupements fonctionnels ne sont, cependant, pas tous inclus. D'autre part, pour le groupement NO₂, nous avons remarqué que les orbitales frontières LUMO sont réparties sur toute la molécule alors que les orbitales frontières HOMO sont distribuées partiellement, sur des régions auxquelles les groupements NO₂ n'en sont pas inclus.

Tableau III-5 : comparaison de la stabilité des corannulène substituées

Type de substituée	Moins stable	Plus stable
NH ₂	NH ₂ (1-2-6) = 0.243 ev	NH ₂ (1) = 0.264 ev
NO ₂	NO ₂ (1-2-6), NO ₂ (1-3-6) = 0.256 ev	NO ₂ (1-4-5) = 0.266 ev
Comparaison	NO ₂ > NH ₂	NO ₂ > NH ₂

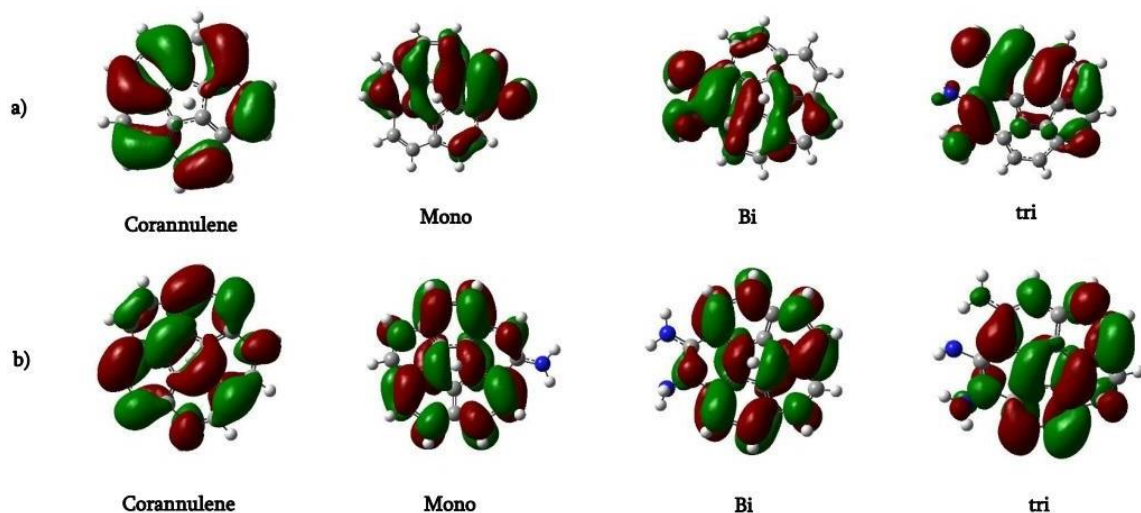


Figure III-9: a) orbitales HOMO et b) orbitales LUMO de corannulène, corannulène mono-, di- et tri-NH₂ adsorbant H

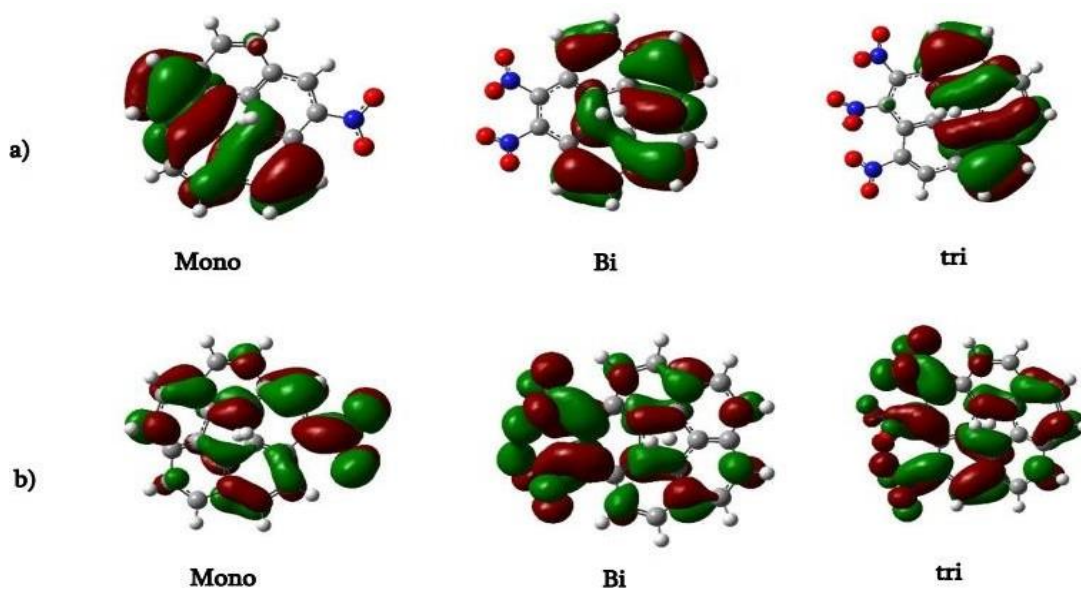


Figure III-10 : a) orbitales HOMO et b) orbitales LUMO de corannulène, corannulène mono-, di- et tri-NO₂ adsorbant H₂

Références bibliographiques:

- [1] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [2] R. Dennington, T. Keith, J. Millam. GaussView, version. 5, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [3] A. Reisi-Vanani, S. Faghieh, Computational study of the molecular hydrogen physisorption in some of the corannulene derivatives as a carbon nanostructure, 2014.
- [4] P.A. Denis, J. Mol. Struct. THEOCHEM 865 (2008).

Conclusion générale

La technologie d'adsorption par physisorption est sécuritaire et peut potentiellement atteindre la cible du DOE (US-Departement Of Energy). Le matériau idéal doit être léger et posséder une grande surface spécifique. Les composés nanostructures à base de carbone, tels que les corannulènes représentent un matériau de choix. Ils sont légers, thermodynamiquement stables et disposent de cavités suffisamment larges pour contenir de grandes quantités d'hydrogène.

La molécule de corannulène est une molécule en forme de bol et a un moment dipolaire permanent. Les caractéristiques de la structure en forme de bol et du moment dipolaire permanent offrent les avantages potentiels en tant que matériau de stockage d'hydrogène, avec une amélioration intermoléculaire d'attraction pour les molécules d'hydrogène.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au stockage d'hydrogène dans les systèmes corannulène et ses dérivés. Nous avons conçu deux groupes de dérivés, le premier est un groupement attracteur (NO₂) et l'autre est un groupement donneur (NH₂). Le but était de trouver les meilleures positions des groupements qui donnent les meilleures énergies d'interaction.

L'optimisation de la géométrie de toutes les structures a été réalisée, sans contraintes géométriques, au niveau WB97XD/6-31G de la théorie. Cette fonctionnelle DFT a été choisie pour prendre en considération les interactions de dispersion résultantes dans les systèmes hydrogène-dérivés du corannulène.

A travers les résultats obtenus, nous avons remarqué que la substitution par les groupements NH₂ et NO₂ affecte les énergies d'interactions avec le corannulène. En effet, avec le premier groupement, toutes les E_{int} des systèmes substitués dépassent celle du corannulène pure, pendant que celles calculées pour NO₂ sont plus ou moins fortes.

Les valeurs des énergies d'interactions calculées pour l'adsorption de l'hydrogène sur le corannulène et ses dérivés, dans nos systèmes étudiés, démontrent l'existence d'un mécanisme de physisorption (intervalle de ≈ 0.23 à ≈ 2.30 kcal/mol).

A partir des calculs, nous avons pu établir les classifications suivantes, en se basant sur les énergies d'interaction H₂-système :

Pour le groupement NH₂ :

- La meilleure position de bi-corannulène est NH₂ (1-3) et la pire est NH₂ (1-4) et NH₂ (1-5) ;
- La meilleure position du tri-corannulène est NH₂ (1-2-5) et la pire est NH₂ (1-4-5).

Pour le groupement NO₂ :

- La meilleure position de bi-corannulène est NO₂ (1-2) et la pire est NO₂ (1-5) ;
- La meilleure position du tri-corannulène est NO₂ (1-2-4) et NO₂ (1-2-5) et la pire est NO₂ (1-4-5).

Donc en général :

- La meilleure position pour le groupe NH₂ est NH₂ (1-3) et la pire est NH₂ (1) ;
- La meilleure position pour le groupe NO₂ est NO₂ (1-2) et la pire est NO₂ (1-3-5).

A partir de l'énergie d'interaction de corannulène pure (pristine) avec l'hydrogène = |2.403| (kcal/mol), prise comme référence, nous avons pu établir des comparaisons.

En effet, il s'est avéré que le groupement NH₂ serait un meilleur substituant que le groupement NO₂, vu que quel que soit le nombre de la substitution, il génère des dérivés ayant une meilleure adsorption que celle du corannulène pure.

Par ailleurs, dans quelques dérivés tri-substitués, il a été mis en évidence que les plus fortes intensités d'interaction seraient attribuées au groupement NO₂.

Ceci mène à relever que la nature ainsi que le nombre de substitution apportés au corannulène aurait un impact direct sur la capacité de son adsorption de l'hydrogène.

En conclusion, on peut dire que la corannulène présente une excellente capacité à adsorber et stocker l'hydrogène. Cela soutiendrait efficacement le domaine des énergies alternatives et permettrait aux scientifiques de stocker une grande quantité d'énergie hydrogène avec des composants moins chers et plus efficaces.

ملخص

يهدف العمل المقدم في هذه المذكرة الى الدراسة النظرية لتخزين طاقة الهيدروجين على الكورولان (corannulene) ومشتقاته بحيث مشتقاته عبارة عن مجموعتين الأولى مانحة (NH₂) والآخرى اخذة (NO₂) والهدف هو معرفة الجزيئ المناسب والذي اكبر قدرة على امتصاص الطاقة واكثر استقرارية من خلال المقارنة بين المجموعتين بالنسبة للكورولان النقي (pristine) .
تمت الحسابات باستعمال طريقة WB97XD/6-31 G بواسطة برنامج Gaussian 09 والاستعانة ببرنامج GaussView 05.

Résumé

Le travail présenté dans cette ce mémoire a pour but l'étude théorique du stockage de l'énergie hydrogène sur le (corannulène) et ses dérivés, de sorte que ses dérivés soient deux groupements, le premier est un groupement donneur (NH₂) et l'autre est un groupement attracteur (NO₂), et l'objectif de cette mémoire est pour obtient la molécule appropriée qui a la plus grande capacité d'absorption d'énergie et est plus stable par rapport le Pristine.

Les calculs ont été effectués en utilisant la méthode WB97XD / 6-31 G par (Gaussian 09) et à l'aide de (Gauss View 05).

Abstract

The goal of the present memoir is the theoretical study of the storage of hydrogen energy on (corannulene) and its derivatives, we have two types of derivatives, the first one is a donor group (NH₂) and the other is an attractor group (NO₂), and the objective of this memoir is to know the appropriate molecule which has the greatest energy absorption capacity and is more stable relative to pristine.

Calculations were performed using method WB97XD / 6-31 G by (Gaussian 09) and using (Gauss View 05).