UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

# Thèse de Doctorat

Jérémy RIO

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du*
***grade de Docteur de l'Université de Nantes***
*sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

**École doctorale :** *Matière, Molécules, Matériaux (3M)*

**Discipline :** Matière condensée : organisation et dynamique (section 05)
**Spécialité :** *Sciences des matériaux*
**Unité de recherche :** *Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cdx 3.*

**Soutenue le** *10 Novembre 2017*

# Modélisation à l'échelle atomique de Cycloparaphénylènes avec les techniques *ab initio*

## JURY

| | |
|---|---|
| **Président du jury** | **Pascale LAUNOIS,** Directeur de recherche, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay |
| Rapporteurs : | **Patrick FOWLER**, Professeur des universités, Université de Sheffield, Royaume Uni<br>**Blanca BIEL**, Professeur des universités, Université de Grenade, Espagne |
| Examinateurs : | **Pascale LAUNOIS,** Directeur de recherche, Laboratoire de Physique des Solides, Orsay<br>**Xavier ROCQUEFELTE**, Professeur des universités, Université de Rennes 1, Institut des Sciences chimiques, Rennes<br>**Bernard HUMBERT**, Professeur des universités, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes |
| Invité(s) : | **Hermann A. WEGNER**, Professeur des universités, Université de Giessen, Allemagne<br>**Nikos TAGMATARCHIS**, Directeur de recherche, National Hellenic Research Foundation, Grèce |
| Directeur de Thèse : | **Christopher EWELS**, Directeur de recherche, Institut des matériaux Jean Rouxel, Nantes |

# Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier l'Institut des matériaux Jean Rouxel et plus particulièrement les deux directeurs, Guy Ouvrard et Florent Boucher, pour avoir pu réaliser cette thèse théorique dans le cadre d'un financement sur fonds propres du laboratoire.

Un grand merci à mon directeur de thèse Chris Ewels, pour ces trois ans et demi d'encadrement avec toujours la même passion et le même enthousiasme. J'ai vraiment apprécié travailler à tes côtés, j'ai énormément appris tant au niveau scientifique qu'au niveau humain. Ton ouverture vers l'international m'a permis de découvrir d'autres horizons ce qui a été un réel enrichissement personnel lors de ces trois années.

Je tiens à remercier mes rapporteurs Patrick Fowler et Blanca Biel pour avoir lu en détail les 220 pages de ce manuscrit et de s'être déplacés de si loin pour juger mon travail de thèse. Je remercie aussi Pascale Launois d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'avoir été la présidente de ce jury. Enfin, je remercie Xavier Rocquefelte pour avoir été membre de mon comité de suivi et examinateur de cette thèse mais aussi pour m'avoir montré la passion de vulgariser la science à tous publics.

Je voudrais aussi remercier mon chef d'équipe Bernard Humbert et toute l'équipe PMN pour la bonne humeur dans laquelle la science avance et pour l'aide que chacun a pu m'apporter tant au niveau scientifique que lors de discussions informelles autour d'un café ou dans les couloirs.

During these three years, I had the chance to collaborate with Hermann Wegner and Nikos Tagmatarchis. Without them this thesis would have remained at the stage of theoretical speculation. I would also like to thank them for all the interesting scientific discussions and especially to have come to see my defense.

Les projets réalisés durant ma thèse m'ont amené à me déplacer et à collaborer à l'international avec Toru Maekawa et Takashi Ushida de l'université de Toyo au Japon ainsi que Lyubov Bulusheva du Nikolaev (Institute of Inorganic Chemistry) à Novossibirsk et Ekaterina Obraztsova (Russian Academy of Sciences) à Moscou en Russie. Je tiens à les remercier de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs.

Merci à Guylaine pour ton sourire. Le matin, quand on entre au laboratoire, certaines journées auraient semblé moroses sans toi. Merci aussi à Laurent pour ton aide informatique et surtout pour la gestion de calculus. Enfin, merci à Elodie pour le côté administratif de la thèse ainsi que pour les discussions FC Nantes !

***« C'est une bonne situation ça thésard ?***
***Vous savez, moi je ne crois pas qu'il y ait de bonne ou de mauvaise situation. Moi, si je devais résumer ma thèse aujourd'hui avec vous, je dirais que c'est d'abord des rencontres. »***

Ces rencontres ont commencé dès le Master 2 avec Dr. Thibault et Dr. Adrien qui ont été deux personnes vraiment importantes durant la thèse et qui m'ont permis de décompresser. Je suis sûr que l'on gardera contact après ces trois ans. Je n'oublie pas non plus Dr. Chloé, expatriée à St Brieuc, avec qui j'ai fait mes armes à Rennes. Ces trois ans m'ont aussi permis de découvrir une petite équipe de thésards dite « running » et avec qui j'ai surtout partagé la fameuse bière du jeudi ou du vendredi ou du « quand on en a marre » ou du « on en a gros » ! Merci donc à Jean-Marie, Vincent, Coline qui sont très vite passés de collègues à amis. D'ailleurs, comme promis, cette thèse ne peux pas commencer sans vous référencer donc je vous invite à lire les excellents travaux de Chauvin *et al.*[1] , Doux *et al.*[2] , Dufay *et al.*[3] .

Je remercie aussi les autres thésards du laboratoire pour les bons moments passés à la cafèt ou lors des soirées.

Une thèse ne peut pas se faire sans le soutien de ses ami(e)s. Il est difficile de décrire ce soutien en un paragraphe tellement mes amis m'ont apporté et m'ont soutenu lors de ces trois ans. Merci à la team raclette, composée d'Hugo, Nolwenn, Katell, Maud et Aurélien, pour les moments partagés autour d'un bon fromage. Que dire de la team sushi ou plutôt Marie et Laura qui ont toujours été présentes dans les moments difficiles avec ce sourire qui les caractérise très bien. Merci à vous deux, vous êtes exceptionnelles et surtout rester comme cela. Je tiens à remercier Mikaël, malgré que l'on se soit perdu de vue un peu lors de cette dernière année j'espère que ça nous aura servi de leçon et que l'on sera toujours là l'un pour l'autre durant les années à venir. Enfin, le sport a aussi été essentiel pour me sentir bien et je voudrais donc remercier mes deux équipes de badminton, l'équipe des ours d'allaire et l'équipe de Don bosco boufbowl pour la bonne humeur qu'ils m'ont transmis lors des week-ends sportifs.

Je n'oublie pas la petite boule de poil Lilou qui a essayé tous les matins de me réveiller (difficilement) à coup de ronrons et de « miiiou ». Merci à elle de m'avoir déstressé lors des périodes difficiles.

***« Et c'est assez curieux de se dire que les hasards, les rencontres forgent une destinée … »***

Une rencontre sera marquante à vie, un hasard peut-être, un destin sûrement pour toi de reprendre cette thèse sans laquelle on ne se serait sans doute jamais rencontrés. Tu as été présente, patiente et surtout essentielle en particulier lors de la rédaction qui a été un peu compliquée (encore désolé pour cette période). Je ne sais même pas comment te remercier pour tout ce que tu as pu faire pour moi. Ce voyage au Japon restera un moment marquant de notre engagement et le début d'une nouvelle aventure à tes côtés qui nous réservera plein de bonheur j'en suis sûr. Je suis fier de toi, de nous et de l'histoire que l'on écrit chaque jour ensemble.

Enfin, merci à mes parents de m'avoir aidé et soutenu durant ces dix ans d'études… oui, oui, c'est bon, promis, j'arrête les études. Merci à mon frère. Je suis très heureux que tu sois venu voir ma soutenance malgré la distance qui nous sépare. Je voulais finir en vous disant que sans vous je ne serais pas arrivé jusque-là, je ne vous le dis pas souvent mais je vous aime.

# Production scientifique

- **5 publications :**

1- **J. Rio**, S. Beeck, G. Rotas, S. Ahles, D. Jacquemin, N. Tagmatarchis, C. Ewels and H. A. Wegner ; *Electronic communication between two [10]cycloparaphenylenes and bisazafullerene $(C_{59}N)_2$ induced by cooperative complexation.* [Submitted]

2- L. G. Bulusheva, Y. V. Fedoseeva, E. Flahaut, **J. Rio**, C. P. Ewels, V. O. Koroteev, G. Van Lier, D. V. Vyalikh, and A. V. Okotrub ; *Effect of the fluorination technique on the surface-fluorination patterning of double-walled carbon nanotubes*. Beilstein J. Nanotechnol. 2017. (DOI : 10.3762/bjnano.8.169).

3- **J. Rio**, D. Erbahar, M. Rayson, P. Briddon and C. P. Ewels ; *Cyclotetrahalo-p-phenylenes : simulations of halogen substituted cycloparaphenylenes and their interaction with $C_{60}$*. Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. (DOI : 10.1039/c6cp03376h)

4- J.-J. Adjizian, A. Vlandas, **J. Rio**, J-C. Charlier, C. P. Ewels ; *Ab-initio infra-red vibrational modes for neutral and charged small fullerenes ($C_{20}$, $C_{24}$, $C_{26}$, $C_{28}$, $C_{30}$ and $C_{60}$)*. Philosophical Transaction A. 2016. (DOI : 10.1098/rsta.2015.0323).

5- S. Öberg, J.-J. Adjizian, D. Erbahar, **J. Rio**, B. Humbert, M. Dossot, A. Soldatov, S. Lefrant, J.-Y. Mevellec, P. Briddon, M. J. Rayson, and C. P. Ewels ; *Effect of functionalization and charging on resonance energy and radial breathing modes of metallic carbon nanotubes.* Phys Rev B. 2016. (DOI : 10.1103/PhysRevB.93045408)

- **8 conférences internationales :**

1- *Modelling atomic-scale fluorine deposition processes on carbon nanomaterials using first principles DFT approaches*". **J.Rio**, D. Erbahar, P. Briddon, C.Ewels. 12ème International symposium on Bioscience and Nanotechnology, Novembre 2014 – Tokyo (Japon).

2- *"Modelling atomic-scale fluorine deposition processes on graphene using DFT"*. **J.Rio**, D. Erbahar, P. Briddon, C. Ewels. Annual NanoCF meeting and workshop on fluorination of carbon nanomaterials, Octobre 2015 – Mons (Belgique).

3- "*Inside and outside carbon balls: Playing with fullerenes"*. **J.Rio**, C. Ewels, T. Bouteraon. 13ème International symposium on Bioscience and Nanotechnology, Novembre 2015 – Tokyo (Japon).

4- "*Inside and outside carbon materials : Playing with [10]CPP using first principles DFT approaches"*. **J.Rio**, C. Ewels. Workshop "Graphene Nanobuilding Blocks", Mai 2016 – Larnaca (Chypre).

5- *"Nanoring-fullerene complexation : Towards tubes of nanorings"*. **J.Rio**, D. Erbahar, P. Briddon, N. Tagmatarchis, H. A. Wegner, C. Ewels. NanoteC16, Septembre 2016 – Dublin (Irlande).

5- *"Nanoring-fullerene complexation : Towards tubes of nanorings"*. **J.Rio**, D. Erbahar, P. Briddon, N. Tagmatarchis, H. A. Wegner, C. Ewels. GDR-I (Groupement de Recherche international) Graphène et Nanotube, Octobre 2016 – Saint Pierre d'Oleron (France).

7- *"1D and 2D networks of cyclo-paraphenylenes (CPPs) using covalent and self-assembly process by DFT"*. **J.Rio**, D. Erbahar, P. Briddon, N. Tagmatarchis, H. A. Wegner, C. Ewels. Towards Reality in Nanoscale Materials IX (TRNM), Février 2017 – Levi (Finlande).

8- *"Nanoring/fullerene complexation : 1D and 2D networks using covalent and self-assembly process by DFT"*. **J.Rio**, P. Briddon, N. Tagmatarchis, H. A. Wegner, C. Ewels. NanoteC17, Aout 2017 – Nantes (France).

- **1 conférence nationale :**

1- "*Nouveaux nanosystème carboné : molecules, nanomatériaux et hybrides*". **J.Rio**, C. Ewels, T. Bouteraon. Réseau Français de Chimie Théorique, Décembre 2015 – Nantes (France)

- **Actions grand public :**

Participation à la Fête de la science en tant qu'intervenant auprès des enfants et le grand public en 2014 et 2016. Présentation de l'atelier visualisation 3D lors de la porte ouverte de l'IMN aux lycéens en 2015, 2016 et 2017. Présentation à des élèves d'école primaire (8-12ans) dans le cadre des congrès jeunes chercheurs en 2017, ainsi que présentation sur le thème des nanosciences devant les premières et terminales S du lycée St Sauveur à Redon.

- **Organisation de conférence :**

Co-organisation du congrès NanoteC17 à Nantes du 30 Aout au 2 septembre 2017.

- **Enseignement :**

Aide à l'enseignement des travaux pratiques « modélisation et calculs numériques » pour les masters 2 C'NANO en 2015, 2016 et 2017 pour un équivalent de 60h.

- **Autres :**

Représentant des doctorants de l'IMN pour l'école doctorale entre 2015 et 2017.

Organisation des séminaires scientifiques de l'équipe PMN durant 1 an.

# Sommaire

**Remerciements** ..... **3**

**Production scientifique** ..... **7**

**Sommaire** ..... **11**

**Liste des abréviations** ..... **17**

**Introduction** ..... **19**

**Chapitre 1 – Partie Théorique** ..... **23**

1 Outils de la mécanique quantique ..... 24

1.1 Equation de Schrödinger ..... 24

1.2 Approximation de Born-Oppenheimer ..... 25

1.3 Modèles de Hartree et Hartree-Fock ..... 26

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ..... 28

2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn ..... 28

2.2 Approche de Kohn-Sham ..... 30

2.3 La fonction d'échange-corrélation ..... 32

2.3.1 Approximation de la densité locale ..... 32

2.3.2 Les autres approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ..... 33

2.3.3 Comparaison des fonctionnelles d'échange-corrélation ..... 35

3 Application de la DFT par le logiciel *AIMPRO* ..... 36

3.1 Paramètres de mailles & espace réciproque. ..... 36

3.2 Les pseudo-potentiels ..... 37

3.3 Les bases d'orbitales ..... 39

3.4 Description des ondes planes et échantillonnage des points k ..... 40

3.5 Résolution auto-cohérente de la densité de charge ..... 42

3.6 Optimisation structurale par AIMPRO ..... 43

3.7 Influence de la grille de points-K lors d'un calcul ..... 43

4 Dynamique moléculaire avec LAMMPS ..... 45

5 Conclusions ..... 46

**Chapitre 2 – Cycloparaphénylènes : nouveaux matériaux carbonés ..... 49**

1 Du carbone aux matériaux carbonés ..... 50

1.1 Le carbone ..... 50

1.2 Hybridation du carbone ..... 50

1.3 Les allotropes du carbone ..... 52

1.3.1 Le diamant ..... 52

1.3.2 Le graphite ..... 53

2 Les formes carbonées synthétiques ..... 54

2.1 Le graphène ..... 54

2.1.1 Les propriétés du graphène ..... 54

2.1.2 Les applications du graphène ..... 55

2.2 Les fullerènes ..... 56

2.2.1 La découverte ..... 57

2.2.2 Structures et organisations ..... 58

2.2.3 Fullerènes endohédraux ..... 59

2.2.4 Les applications des fullerènes ..... 60

2.3 Les nanotubes de carbone ..... 61

2.3.1 La découverte ..... 61

2.3.2 Structures et propriétés ..... 62

2.3.3 Synthèse expérimentale ..... 64

2.3.4 Applications ..... 65

2.4 Miniaturisation des matériaux carbonés ..... 66

3 Les cycloparaphénylènes : [n]CPPs ..... 67

3.1 Découverte des CPPs ..... 68

3.2 Structures et propriétés ..... 68

3.2.1 Synthèse ..... 68

3.2.2 Structure d'un CPP ..... 69

3.2.3 Propriétés optiques des CPPs ..... 72

3.2.4 Bilan structural ..... 74

3.3 Fonctionnalisation des CPPs et molécules dérivées ..... 76

3.3.1 Hétéro-CPPs ..... 76

3.3.2 Fonctionnalisation des [n]CPPs ..... 77

3.4 Interactions entre les [n]CPPs et les fullerènes ..... 79

3.5 Validation du modèle théorique ..... 80

4 Conclusions ..... 82

**Chapitre 3 – Simulation des [n]CPPs substitués par des halogènes ..... 85**

1 Mise en contexte ..... 86
2 Structure d'une chaine infinie de polymère ..... 86
3 Substitution des [n]CPPs par des halogènes ..... 88
3.1 Structures et énergies ..... 89
3.1.1 Angles dièdres ..... 89
3.1.2 Diamètre ..... 90
3.1.3 Énergie de courbure ..... 91
3.2 Propriétés électroniques ..... 93
3.3 Structure alternée hydrogène/fluor ..... 96
4 Interactions avec les fullerènes $C_{60}$ ..... 97
4.1 Structures et énergie de cohésion ..... 98
4.2 Évolution des niveaux électroniques ..... 100
5 Les structures partiellement halogénées ..... 101
5.1 Substitution de 0% à 50% de chlore ..... 102
5.2 Étude des cas comprenant 50% de chlore ..... 105
5.2.1 [n]CPP-H/Cl-alterné ..... 105
5.2.2 [n]CPP-H/Cl-variable ..... 106
6 Conclusions ..... 108

**Chapitre 4 – Assemblages supramoléculaires de [n]CPPs à l'aide de dimères ..... 113**

1 Mise en contexte ..... 114
2 Étude de l'assemblage supramoléculaire $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ ..... 114
2.1 Étude des structures théoriques ..... 114
2.1.1 Interactions [10]CPP-[10]CPP ..... 114
2.1.2 Interactions $[10]CPP@(C_{59}N)_2$ ..... 116
2.1.3 Interactions $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ ..... 120
2.1.4 Comparaisons des méthodes théoriques ..... 124
2.2 Synthèse, caractérisations expérimentales & analyses par DFT ..... 126
2.2.1 Synthèse ..... 126
2.2.2 Caractérisation par spectroscopie RMN $^1H$ ..... 127
2.2.3 Mesures électrochimiques ..... 128

2.2.4 Étude par spectrofluorométrie ..... 131
2.3 Conclusions ..... 133
3 Supports envisagés pour l'anneau [8]CPP ..... 134
3.1 Interactions [8]CPP@adamantane ..... 135
3.1.1 Molécule adamantane ..... 135
3.1.2 Interactions [8]CPP@1.1'-biadamantane ..... 136
3.1.3 Interactions ([8]CPP)$_2$@1.1'-biadamantane ..... 137
3.2 Interactions [8]CPP@ferrocène ..... 138
3.2.1 Ferrocène et [8]CPP@ferrocène ..... 138
3.2.2 Interactions ([8]CPP)$_2$@ferrocène-dimère ..... 140
4 Conclusions ..... 142

**Chapitre 5 – Des Cycloparaphénylènes vers les « poly-nanotubes » ..... 145**

1 Mise en contexte ..... 146
2 Nouvelle voie de production d'anneaux fonctionnalisés ..... 150
3 Fonctionnalisations des CPPs ..... 152
3.1 Connexion d'anneaux [10]CPP par des groupements carbonés ..... 152
3.1.1 Connexion par un phénylène ..... 152
3.1.2 Connexion par une triple liaison carbone ..... 155
3.1.3 Connexion par un polyacétylène ..... 157
3.2 Connexion d'anneaux [8]CPP à partir d'ions métalliques ..... 160
3.2.1 Analyse structurale ..... 160
3.2.2 Propriétés électroniques ..... 161
3.2.3 Propriétés mécaniques ..... 162
3.3 Bilan des fonctionnalisations ..... 163
4 Alignement d'anneaux grâce au dimère ($C_{59}N)_2$ ..... 165
5 Conclusions et Perspectives ..... 167
6 Annexe ..... 169

**Chapitre 6 – Interactions entre les CPPs et les nanomatériaux carbonés ..... 173**

1 Interactions des [n]CPPs avec le fullerène $C_{60}$ ..... 174
1.1 Mise en contexte ..... 174
1.2 Interactions [8]CPP-X@$C_{60}$ avec X = H, F et mixte H/F ..... 175
1.2.1 Interactions [8]CPP-[8]CPP ..... 175
1.2.2 Interactions [8]CPP-H@$C_{60}$ ..... 175

1.2.3 Chaîne unidimensionnelle de [8]CPP-X@$C_{60}$ avec X = H, F et mixte H/F ..... 176
1.2.4 Conclusions ..... 179
1.3 Interactions [6]CPP@$C_{60}$ ..... 180
1.4 Conclusions ..... 183
2 Interactions des [n]CPPs avec les nanotubes de carbone ..... 183
2.1 Mise en contexte ..... 183
2.2 Études des interactions des [9] ou [12]CPPs avec un SWNT ..... 184
2.2.1 Étude par DFT ..... 184
2.2.2 Étude par dynamique moléculaire ..... 186
2.2.3 Étude expérimentale ..... 189
2.3 Études des interactions des [10]CPP avec les nanotubes de carbone ..... 191
2.3.1 Étude des frottements entre le [10]CPP et un SWNT ..... 191
2.3.2 Étude de la rotation du [10]CPP autour d'un nanotube (6,5). ..... 193
2.4 Conclusions ..... 195
3 Organisation des [8]CPPs en réseau 2D ..... 196
4 Conclusions et perspectives ..... 199
5 Annexe ..... 201
**Conclusions & Perspectives ..... 203**
**Références ..... 209**

# Liste des abréviations

**DFT** : Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

**LDA** : Local Density Approximation (Approximation de la densité locale)

**GGA** : Generalized Gradient Approximation (Approximation de gradient généralisé)

**AIMPRO** : Ab Initio Modelling PROgram

**FORTRAN** : FORmula TRANslator

**BZ** : Brillouin Zone (Zone de Brillouin)

**LAMMPS** : Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator

**MD** : Molecular Dynamics (Dynamique moléculaire)

**AIREBO** : Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order

**REBO** : Reactive Empirical Bond Order

**CPP** : CycloParaPhénylène

**TEM** : Transmission Electron Microscopy (Microscopie Électronique en Transmission)

**CNT** : Carbon NanoTube

**SWNT** : Single Wall NanoTube (Nanotube mono-paroi)

**MWNT** : Multi Wall NanoTube (Nanotube multi-parois)

**CVD** : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)

**PPP** : Poly(Para-Phénylène)

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**LUMO** : Lowest Unoccupied Orbital

**RBM** : Radial Breathing Mode

**RMN** : Résonnance Magnétique Nucléaire

**DPV** : Differential Pulse Voltammetry (Voltammétrie Différentielle Pulsé)

**NVT** : Nosé Hoover Thermostat

**STM** : Scanning Tunneling Microscope (Microscope à effet tunnel)

# Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies sont des termes bien connus et surtout de plus en plus employés dans la vie courante. En effet, beaucoup d'objets ou de produits de la vie de tous les jours mentionnent ce terme « nano » dans les domaines des nouvelles technologies, tels que les ordinateurs et les capteurs, dans la nourriture sous des noms un peu plus cachés, tel que E171 pour le dioxyde de titane, dans le domaine du sport avec les raquettes de tennis et de badminton et les vélos mais aussi dans les noms des jouets des enfants avec par exemple les nanoblock. Le terme « nano » est donc partout autour de nous, mais nous ne savons pas tous ce qu'il englobe. Voici la définition du Larousse : « Domaine de la science dont la vocation est l'étude et la fabrication de structures (appelées nano-objets) dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1 000 nanomètres ». Le terme « nano » fait donc référence à des objets extrêmement petits tout en étant dans une gamme de longueurs assez grande à son échelle puisqu'elle englobe des objets tels que des atomes jusqu'à des molécules tels que des gènes ou des virus biologiques.

Au début des années 60, Richard Feynman, dans son discours bien connu « There's plenty of room at the bottom », avait déjà prédit que l'infiniment petit était un domaine dans lequel il restait beaucoup à faire. Il avait alors commencé à imaginer un monde où les atomes uniques pouvaient être manipulés pour être assemblés en structures cohérentes. Finalement, les recherches dans le domaine des nanosciences ont explosé depuis ces trente dernières années, faisant des nanotechnologies notre quotidien.

Aujourd'hui l'élément carbone se fait une grande place dans la recherche sur les nanomatériaux car c'est un élément chimique abondant dans la nature. D'autre part, des découvertes marquantes de nanomatériaux carbonés tels que le graphène, les nanotubes de carbone et les fullerènes font que cet élément est très étudié. Ces nanomatériaux sont particulièrement intéressants pour le domaine de l'électronique ce qui a grandement financé la recherche autour de ces molécules avec par exemple le projet européen « Flagship » qui finance 1 milliard d'euros sur 10 ans pour faire avancer la recherche sur le graphène. Les études sur les propriétés et les caractérisations de ses nanomatériaux sont donc très prisées par les scientifiques. La difficulté actuelle est de pouvoir contrôler ces nano-objets. En effet, il

est important de réussir à contrôler la synthèse et l'organisation des nanomatériaux pour obtenir les propriétés désirées afin de les utiliser à l'échelle industrielle. À l'heure actuelle, la modélisation se positionne comme une aide essentielle aux expérimentateurs pour mieux comprendre la croissance et l'agencement des atomes à cette si petite échelle.

C'est dans ce cadre que se positionne ce travail de trois ans de thèse intitulé : « Modélisation à l'échelle atomique de cycloparaphénylènes avec les techniques *ab initio* ». Ce projet, très théorique, a été financé sur fonds propres de l'Institut des matériaux Jean Rouxel. Il consiste à faire l'étude par modélisation de nano-anneaux de carbone appelé cycloparaphénylènes (CPP) afin d'évaluer et d'étudier les meilleurs assemblages supramoléculaires constitués à partir de cette molécule. Les CPPs n'ont été synthétisés que très récemment, en 2008, ce qui explique qu'il y ait peu d'applications concrètes à partir de cette molécule.

C'est dans ce contexte que ce manuscrit va s'organiser en six chapitres. Pour commencer, le chapitre 1 regroupe les notions théoriques qui se cachent derrière la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui a été utilisée lors de cette thèse pour réaliser les modélisations. Les notions de chimie quantique tout comme l'utilisation du logiciel AIMPRO y sont abordées. Ce dernier rend aussi compte des approximations qui sont réalisées pour faire ces calculs par DFT.

Ensuite, le chapitre 2 traite de l'état de l'art des nanomatériaux carbonés en insistant plus en détail sur le fullerène ainsi que sur les nanotubes de carbone qui seront utilisés pour ce travail de thèse. Puis, nous nous intéressons plus particulièrement aux études qui ont déjà été réalisées sur la molécule CPP et sur ses dérivés.

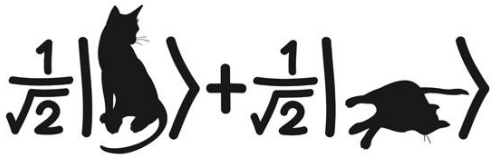
Dans le chapitre 3, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de la molécule CPP par des halogènes : du fluor, du chlore et du brome. Nous avons alors regardé les modifications structurales et les variations des propriétés optiques et électroniques engendrées par les différentes fonctionnalisations. Nous avons aussi étudié dans ce chapitre l'assemblage supramoléculaire composé d'un CPP qui entoure un fullerène $C_{60}$.

Ensuite dans le chapitre 4, nous nous sommes concentrés sur les assemblages supramoléculaires. Tout d'abord, nous avons assemblé un CPP, puis deux, avec un dimère de fullerènes pour étudier les interactions entre les deux CPPs. Ce chapitre porte sur les études

théoriques faites en collaboration avec les équipes expérimentales d'Hermann Wegner en Allemagne et de Nikos Tagmatarchis en Grèce.

Puis, le chapitre 5 aborde la notion de « poly-nanotubes » qui est centrale dans ce manuscrit. En effet, le but ici est de pouvoir contrôler les anneaux CPPs pour les fonctionnaliser afin de les connecter ensemble par la suite pour former une structure tubulaire ressemblant à une structure de nanotube de carbone.

Enfin dans le chapitre 6, nous avons regroupé trois projets que nous avons réalisés en parallèle du sujet principal. Tout d'abord, nous avons étudié l'auto assemblage entre les petits anneaux CPPs avec le fullerène $C_{60}$. Puis, nous avons regardé les interactions lors de l'encapsulation d'un CPP autour ou à l'intérieur d'un nanotube de carbone ce qui nous a enfin amené a regarder la structuration d'anneaux CPPs sur une surface.



*« Je crois pouvoir affirmer que personne ne comprend vraiment la physique quantique. »*

Richard Feynman, in The character of Physical Law (1965)

# Chapitre 1

# Partie Théorique

La simulation numérique a pris beaucoup d'ampleur depuis une vingtaine d'années dans le domaine scientifique. En effet, la modélisation atomique est devenue un atout précieux pour donner un aperçu des propriétés des molécules et des matériaux à l'état solide. Elle permet de faire des études à l'échelle des atomes voir même des électrons, ce qui est le plus souvent inaccessible pour les expérimentateurs. Ces simulations sont réparties en deux catégories : le calcul quantique (appelé *ab initio* ou premier principe) qui vise à résoudre l'équation de Schrödinger et les calculs classiques basés sur des paramètres empiriques. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), nous permet de déterminer la densité électronique moyenne des électrons en tout point de l'espace à partir de laquelle d'autres propriétés peuvent être déduites comme l'énergie totale.

Ce chapitre a pour but d'introduire les notions théoriques quantiques afin de mieux appréhender les calculs DFT qui ont été réalisés durant ma thèse.

# 1 Outils de la mécanique quantique

## 1.1 Equation de Schrödinger

La mécanique classique basée notamment sur la deuxième loi de Newton, selon l'équation du mouvement $\vec{F} = m\vec{a}$, peut décrire le mouvement macroscopique d'un système. Cependant, pour des systèmes moléculaires, atomiques et subatomiques (de taille inférieure à 100 nm), l'approche classique n'est pas suffisante et une description quantique est nécessaire. Ainsi, basée sur la mécanique quantique et principalement établie dans la première moitié du XX$^{ème}$ siècle, l'équation de Schrödinger[4–6] dépendante du temps (1.1) a été formulée de façon comparable à l'équation de Newton. Cette équation utilise la fonction d'onde $\Psi$ et l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ pour décrire le système.

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = \hat{H}\Psi(\vec{r},t) \tag{1.1}$$

Si l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$ n'est pas explicitement dépendant du temps, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r},t)$ quant à elle, peut être écrite de la façon suivante $\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}$. Il en résulte alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps (1.2). La résolution de cette équation permet d'obtenir l'état d'énergie propre du système avec la valeur propre *E*.

$$E\Psi(\vec{r}) = \hat{H}\Psi(\vec{r}) \tag{1.2}$$

En utilisant le concept de fonction d'onde comme variable pour décrire des systèmes avec un seul électron, par exemple l'atome d'hydrogène, une solution analytique (1.3) peut être obtenue. Dans le cas d'une particule unique non-relativiste, l'équation de Schrödinger indépendante du temps peut alors s'écrire :

$$E\Psi(\vec{r}) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} + \mathrm{V}(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) \tag{1.3}$$

Un électron unique se déplaçant dans un champ électrique pourrait être un exemple décrivant l'équation (1.3). Pour les systèmes plus complexes, l'équation de Schrödinger devient alors insoluble, c'est-à-dire un problème à *N* corps, nécessitant de faire des approximations pour résoudre le calcul.

## 1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Pour résoudre des systèmes électrons/noyaux avec l'équation non-relativiste indépendante du temps de Schrödinger, il est nécessaire de décrire plus en détail l'opérateur hamiltonien $\hat{H}$. Ce dernier peut être alors réécrit en séparant les termes d'énergie cinétique *(T)* et les termes d'interaction électrostatique *(V)* entre particules chargées. En considérant ici un système isolé, sans qu'aucun champ externe ne vienne perturber $\hat{H}$, à N électrons de masse $m_e$ et M noyaux de masse $M$ et de charge $Z$, on peut donc écrire l'hamiltonien selon l'équation (1.4) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} \qquad (1.4)$$

Avec les opérateurs : $\hat{T}_e$ l'énergie cinétique des électrons ; $\hat{T}_n$ l'énergie cinétique des noyaux ; $\hat{V}_{e-n}$ le potentiel d'interaction électron-noyau ; $\hat{V}_{n-n}$ le potentiel d'interaction noyau-noyau ; $\hat{V}_{e-e}$ le potentiel d'interaction électron-électron.

Cette équation devient néanmoins difficile à résoudre pour des systèmes où le nombre de particules devient grand, car le nombre d'interactions augmente.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de considérer que les noyaux dont la masse est très grande devant celle des électrons ($M >> m_e$), sont immobiles sur l'échelle de temps des électrons[7]. C'est une approche raisonnable car les électrons se déplacent beaucoup plus vite par rapport aux noyaux. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux peut être considérée comme nulle ($T_n = 0$) et l'interaction noyau-noyau considérée constante ($V_{n-n} = const$). L'opérateur hamiltonien est donc réduit $\hat{H}_{BO}$ et décrit selon les équations (1.5) et (1.6) :

$$\hat{H}_{BO} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \qquad (1.5)$$

$$\widehat{H}_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,A}\frac{Z_A}{r_{i,A}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}} \quad (1.6)$$

L'équation de Schrödinger avec l'opérateur réduit $\widehat{H}_{BO}$ est encore difficile à résoudre à cause du mouvement des électrons du système qui est fortement corrélé avec l'interaction électrostatique $V_{e-e}$. Les interactions électron-électron sont difficiles à traiter car elles sont fortement couplées aux mouvements de tous les électrons du système et présentent donc un problème à nombreux corps. En considérant un gaz d'électrons uniforme composé de N électrons ayant chacun une charge élémentaire e, la densité de charge moyenne $\rho = (N * e)/V$, peut alors être calculée dans un volume V défini. Cependant, il existe aussi une interaction répulsive entre les électrons résultant du même état de charge négatif. Ainsi, l'interaction de spin doit être prise en compte suivant le principe d'exclusion de Pauli, indiquant que les électrons à spin parallèle s'évitent les uns des autres et que les électrons à spin inverse peuvent occuper le même état d'énergie. Ces effets sous-jacents conduisent à une variation de la densité de charge locale $n(\vec{r})$ pour les systèmes réels.

## 1.3 Modèles de Hartree et Hartree-Fock

Pour traiter le problème de l'interaction électron-électron la méthode de Hartree[8] a été développée. Tout d'abord, la fonction d'onde Ψ du système peut être considérée comme le produit de toutes les fonctions $\Psi_\lambda$ de l'électron unique, en tenant compte de son spin s, selon l'équation (1.7) :

$$\Psi_\lambda(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots \vec{r}_N s_N) = \Psi_1(\vec{r}_1 s_1)\Psi_2(\vec{r}_2 s_2)\dots\Psi_N(\vec{r}_N s_N), \quad (1.7)$$

Ainsi, l'équation (1.8) peut être écrite de la manière suivante :

$$E\Psi_\lambda = \widehat{H}_{BO}\Psi_\lambda \quad (1.8)$$

En utilisant les unités atomiques ($m_e = e = \hbar = 4\pi\varepsilon_0 \equiv 1$) dans l'équation (1.6), $\widehat{H}_{BO}$ peut-être simplifié ce qui permet de décrire la relation (1.9) suivante :

$$E\Psi_\lambda(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)\Psi_\lambda(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Le modèle de Hartree va alors fournir un moyen de simplifier l'équation (1.9). En effet, la fonction d'onde à plusieurs électrons a pour problématique d'être un produit de *N* fonctions d'onde à un électron. Chaque électron se déplace indépendamment des autres électrons dans sa propre orbite et ne voit que le potentiel moyen généré par tous les autres électrons. Ce potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ peut-être alors approximé par un potentiel moyen de particule unique et est exprimé par la répulsion coulombienne entre le *N*ième électron et la densité électronique produite par tous les autres électrons $n(\vec{r})$. Ce potentiel peut être exprimé selon l'équation (1.10) de la façon suivante :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr' \tag{1.10}$$

La solution de l'équation d'onde à une particule s'écrit selon la relation (1.11) :

$$E\Psi_\lambda(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right)\Psi_\lambda(\vec{r}) \tag{1.11}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique d'un électron, tandis que $V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r})$ correspond au potentiel subi par l'électron unique, il comprend deux termes : le potentiel coulombien externe $V_{ext}(\vec{r})$ et le potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$. En utilisant (1.10), une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger peut-être écrite (1.12):

$$E\Psi_\lambda(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr'\right)\Psi_\lambda(\vec{r}) \tag{1.12}$$

Cependant, les équations présentées ci-dessus sont encore non linéaires et le principe de Pauli n'est pas satisfait. En effet, selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas occuper le même état d'énergie alors que la fonction d'onde dans la théorie de Hartree n'est pas antisymétrique sous l'échange de deux électrons. La théorie Hartree-Fock a été considérée pour palier à ce problème.

L'approche Hartree-Fock est considérée comme la première étape fondamentale de la chimie quantique. Il s'agit d'une méthode de calcul visant à donner une solution approchée de l'équation de Schrödinger. Pour cela, le principe variationnel est utilisé, dans lequel la fonction d'onde approchée est écrite sous forme d'un déterminant de Slater[9,10]. Dans cette approche,

le spin est pris en compte mais il reste encore un manque de corrélation électronique ce qui provoque des incohérences pour les systèmes métalliques, pour lesquels on surestime grandement la bande interdite. Cette corrélation électronique a donc été introduite dans la théorie de la fonctionnelle de densité, qui s'appuie sur le théorème de Hohenberg-Kohn et sur les équations de Kohn-Sham. Il faut noter que la DFT n'est pas une extension du modèle de Hartree-Fock mais une approche différente utilisant la densité de charge électronique au lieu de la fonction d'onde.

# 2 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est donc de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité de charge électronique pour les calculs. Le principal avantage est alors de réduire la dimensionnalité du problème étudié. En effet, la densité de charge électronique n'est qu'à trois dimensions, ce qui permet d'appliquer la DFT pour des systèmes beaucoup plus grands d'environ 100 à 10 000 atomes. La DFT a été introduite en 1927 par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi[11]. Le formalisme sur lequel repose la méthode actuelle a été formulé en 1960 grâce aux contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham.

## 2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

Suite aux travaux proposés par Thomas et Fermi, une reformulation de la DFT a été proposée en 1964 par Hohenberg et Kohn[12], en une théorie exacte d'un système à plusieurs corps, applicable pour tout système de particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux :

*(1) Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, celui-ci est uniquement déterminé par la densité électronique $n(\vec{r})$ de la particule dans son état fondamental.*

*(2) La densité électronique de l'état fondamental peut être obtenue en utilisant le principe variationnel.*

L'Hamiltonien électronique dépend uniquement du potentiel externe, ainsi en supposant le premier théorème valable, le potentiel externe peut être obtenu à partir de la densité électronique.

La relation (1), développée par Hohenberg et Kohn, peut être démontrée de la façon suivante. Prenons deux hamiltoniens $\widehat{H}$ et $\widehat{H}'$ qui diffèrent uniquement par le terme de potentiel externe selon les équations (1.13) et (1.14) :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}_{ext} \tag{1.13}$$

$$\widehat{H}' = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-e} + \widehat{V}'_{ext} \tag{1.14}$$

Il faut noter que les termes de potentiel externe diffèrent de plus d'une constante : $V_{ext} - V'_{ext} \neq const$. Si l'on suppose que ces deux potentiels conduisent à la même densité électronique $n(r)$ pour l'état fondamental, leurs fonctions d'onde $\Psi$ et $\Psi'$ normalisées seraient cependant différentes. En conséquence, les énergies des états fondamentaux $E_0$ et $E'_0$ seraient décrits selon les équations (1.15) et (1.16):

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \widehat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \widehat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int n(\vec{r})(V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r}))\, d\vec{r} \end{aligned} \tag{1.15}$$

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \widehat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \widehat{H}' - \widehat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int n(\vec{r})(V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r}))\, d\vec{r} \end{aligned} \tag{1.16}$$

L'équation (1.17) résulte de l'addition des équations (1.15) et (1.16) :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \tag{1.17}$$

Cette dernière équation mène à une contradiction. C'est pourquoi, l'hypothèse d'existence d'un second potentiel conduisant à la même densité électronique est absurde. La densité électronique associée au niveau fondamental, détermine donc de façon unique le potentiel d'interaction (cf théorème 1).

L'énergie $E_V$ peut donc être décrite comme une fonction de la densité électronique pour un potentiel externe donné comme montre l'équation (1.18) suivante :

$$\begin{aligned} E_V[n(\vec{r})] &= T[n(\vec{r})] + V_{n-e}[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] \\ &= \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n(\vec{r})] \end{aligned} \tag{1.18}$$

Ici, $F_{HK}[n(\vec{r})]$ dépend uniquement de la densité électronique. Cette fonction est complètement indépendante du potentiel externe et est définie par la relation (1.19):

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] \tag{1.19}$$

D'autre part, le second théorème indique que l'énergie de l'état fondamental peut être obtenue à partir de la densité qui elle-même peut être obtenue en utilisant le principe variationnel. Cela signifie que l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E_V[n(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(r)$. Ce théorème permet de d'arriver à l'équation (1.20) :

$$E_0[n_0(\vec{r})] \leq E_V[n(\vec{r})] \tag{1.20}$$

En reprenant l'équation (1.18), il est possible d'écrire, comme le montre l'équation (1.21), que l'énergie totale du système est toujours supérieure ou égale à l'énergie totale de l'état fondamental :

$$E_V[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\, V(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n(\vec{r})] \geq E_0 \tag{1.21}$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn montrent que la difficulté à résoudre l'équation de Schrödinger pour l'état fondamental d'un système peut être réduite grâce à la minimisation de la fonctionnelle par Hohenberg-Kohn (1.19). Cependant, la détermination de cette fonctionnelle reste majoritairement associée aux électrons. C'est pourquoi, en utilisant la densité de charge comme variable pour caractériser le système, il est nécessaire d'utiliser les équations de Kohn-Sham pour résoudre ce problème de manière autocohérente.

## 2.2 Approche de Kohn-Sham

Afin d'utiliser la densité de charge pour décrire l'état fondamental d'un système, Kohn et Sham ont reformulé les équations du système avec les équations du même nom[13]. Ils ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction, qui est impossible à résoudre de façon analytique, par un système d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. L'équation de Kohn-Sham est décrite comme le montre l'équation (1.22):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}[n(\vec{r})]\right]\Psi_\lambda(\vec{r}) = \widehat{H}_{KS}\Psi_\lambda(\vec{r}) = E_\lambda\Psi_\lambda(\vec{r}) \qquad (1.22)$$

Dans cette équation de Kohn-Sham, les orbitales $\Psi_\lambda$ sont les états de l'équation de Schrödinger indépendante du temps et la densité électronique est définie par la relation (1.23):

$$n(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{N} |\Psi_\lambda(\vec{r})|^2 \qquad (1.23)$$

$V_{KS}[n(\vec{r})]$ est le potentiel effectif vu par les électrons d'après l'équation (1.24):

$$V_{KS}[n(\vec{r})] = \int \frac{n(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r} - \overrightarrow{r'}|} d\overrightarrow{r'} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}[n(\vec{r})] \qquad (1.24)$$

Le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[n(\vec{r})]$ correspondant aux interactions électron-électron est donné par la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$ (1.25) :

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \qquad (1.25)$$

Pour finir, l'équation (1.26) de l'énergie totale du système peut être déterminée en utilisant les équations (1.22), (1.23) et (1.25) :

$$E = \sum_{\lambda=1}^{N} E_\lambda - \frac{1}{2}\iint \frac{n(\vec{r})n(\overrightarrow{r'})}{|\vec{r} - \overrightarrow{r'}|} + E_{XC}[n] - \int V_{XC}\,[n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \qquad (1.26)$$

Cette énergie totale peut être efficacement minimisée de manière itérative pour trouver l'état fondamental du système. En effet, une estimation initiale de la densité électronique est tout d'abord faite pour construire le potentiel effectif $V_{ext}(\vec{r})$ afin d'extraire les orbitales de Kohn-Sham. A partir de ces orbitales, une nouvelle densité électronique est obtenue à partir de l'équation (1.23) et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte[14]. Enfin, l'énergie totale est calculée à partir de l'équation (1.26) en utilisant la densité électronique obtenue. Cependant, cette énergie totale ne peut être extraite que si chaque terme de la

fonction est connu. Ici, ce n'est malheureusement pas le cas. En effet, la fonction d'échange-corrélation reste inconnue. C'est pourquoi le terme $E_{XC}[n]$, doit être estimé et pour cela, plusieurs approximations sont possibles.

## 2.3 La fonction d'échange-corrélation

L'approche de Kohn-Sham est une théorie exacte grâce à laquelle la densité électronique qui minimise l'énergie totale d'un système est exactement la densité de N électrons en interaction dans ce même système. Ces équations de Kohn-Sham restent cependant inapplicables en raison du potentiel d'échange-corrélation qui reste inconnu. Il est nécessaire de faire une approximation de ce potentiel, pour cela il existe plusieurs approximations qui vont être détaillées par la suite.

### 2.3.1 Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale (LDA), proposée par Kohn et Sham[13], est la solution la plus simple pour approximer la fonction d'échange-corrélation. Elle s'appuie sur l'idée qu'en divisant un système non homogène en volumes infinitésimaux dans lesquels la densité électronique est constante, il est alors possible de déterminer l'énergie d'échange-corrélation de ce système. Pour cela, il faut supposer que l'énergie d'échange-corrélation par électron en un point $r$ est égale à l'énergie d'un gaz d'électrons homogène, en ce même point, pour une même densité d'électrons.

L'équation (1.27) peut-être écrite :

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = V_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] \tag{1.27}$$

L'énergie totale d'échange-corrélation peut s'écrire suivant la formule (1.28) :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int V_{XC}^{hom}[n(\vec{r})]\, n(\vec{r}) d\vec{r} \tag{1.28}$$

Physiquement, chaque électron est entouré d'un trou qui exclut les autres électrons. $E_{XC}^{LDA}$ correspond à l'interaction d'un électron avec ce trou calculée en considérant une moyenne sphérique. Il est possible de séparer les termes d'échange et de corrélation suivant l'équation (1.29):

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int \left(V_X^{hom}[n(\vec{r})] + V_C^{hom}[n(\vec{r})]\right) n(\vec{r}) d\vec{r} \qquad (1.29)$$

En pratique, les termes d'échange et de corrélation sont calculés séparément. Tout d'abord, le terme d'échange est donné par la fonction d'énergie d'échange de Dirac[15]. Par convention, la densité électronique sera exprimée selon un rayon effectif, $r_s$, associé à une enveloppe sphérique contenant un électron. Ensuite, pour le terme de corrélation, il n'existe pas de forme explicite et les approximations analytiques sont utilisées pour reproduire au mieux des calculs Monte-Carlo qui sont d'une grande précision[16].

Lors de cette thèse, c'est la représentation PW92[17] qui a été utilisée pour l'énergie de corrélation. En effet, malgré sa simplicité, le modèle LDA donne de bons résultats, proches des valeurs expérimentales, pour des systèmes peu corrélés comme le carbone, étudié ici. Il faut noter que la LDA est moins adaptée aux métaux de transition. De manière surprenante, pour des systèmes avec des densités de charge variables, des résultats raisonnables peuvent être obtenus. Il faut cependant garder en tête que les énergies de l'état fondamental et les énergies d'ionisation sont sous-estimées, tandis que les énergies de liaisons tendent à être plus prévisibles et les longueurs de liaisons plus courtes que celles mesurées expérimentalement. Un des avantages principaux de cette méthode est donc le temps de calcul réduit.

### 2.3.2 Les autres approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Une des tentatives d'amélioration de l'approximation LDA consiste à non seulement prendre en compte la densité uniforme locale $n(\vec{r})$, mais aussi les termes de gradient $\nabla n(\vec{r})$ de la densité de charge totale dans le terme d'énergie d'échange-corrélation. L'approximation de gradient généralisé (GGA) devrait être en mesure de mieux représenter la distribution de densité de charge non uniforme. L'équation (1.30) mettant en jeu l'énergie d'échange-corrélation de l'approximation GGA peut être écrite de la façon suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] = \int F_{XC}[n(\vec{r}), \nabla(\vec{r})] d\vec{r} \qquad (1.30)$$

Cette fonctionnelle est dite « semi-locale » car certaines propriétés, telles que les géométries et les énergies de l'état fondamental de molécule ou de solide, sont souvent mieux décrites

avec la GGA plutôt que la LDA. La fonction $F_{XC}$ est utilisée comme une correction de la fonction d'échange-corrélation de la LDA. Il est aussi possible avec la GGA de séparer les termes d'échange et de corrélation. Dans un premier temps, le terme d'échange est donné par le facteur d'échange amélioré $F_X(s)$ représentant la quantité d'échange qui est supérieure à celle de la LDA pour un $n(\vec{r})$ donné. En ce qui concerne le terme de corrélation, il s'écrit sous une forme très complexe, lui aussi en fonction de s. Il faut noter qu'une fonctionnelle GGA diffère d'une autre selon le choix de ce facteur d'amélioration qui est fonction de $s$ et qui peut être défini selon l'équation (1.31) :

$$s = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{n^{4/3}(\vec{r})} \tag{1.31}$$

De nombreuses formes pour le terme d'échange, ont été proposées par Becke en 1988 (B)[18], Perdew et Wang (PW) en 1991[17] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) en 1996[19]. Pour le terme de corrélation c'est la forme proposée par Lee, Yang et Parr (LYP) en 1988[20] qui est la plus connue.

Pour obtenir les paramètres de ces formules, deux stratégies sont envisageables. La stratégie semi-empirique, où les paramètres sont basés sur des données expérimentales, et *ab-initio,* où les paramètres sont construits sur une base de contraintes physiques. Ensuite, les deux formes sont combinées pour obtenir la fonction d'échange-corrélation par exemple BP86, BLYP, PW91PBE etc.

Aujourd'hui de nombreuses tentatives ont été faites pour établir ce qui s'appelle les fonctionnelles dites « hybrides » pour inclure dans les calculs les interactions à longue distance et améliorer par exemple la prédiction des bandes interdite. L'idée de départ consiste à combiner, avec un certain pourcentage, les termes d'échange exact Hartree-Fock et de corrélation GGA comme l'a proposé Becke en 1993 avec la fonctionnelle hybride (B3LYP)[21].

Cette fonctionnelle est décrite par l'équation (1.32) :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-\lambda_1-\lambda_2)E_x^{LDA} + \lambda_1 E_x^{HF} + \lambda_2 E_x^{B88} + (1-\lambda_3)E_c^{VWN} + \lambda_3 E_c^{PW91/LYP} \tag{1.32}$$

Dans cette équation, il y a trois paramètres $\lambda_i$ ajustés sur le groupe de molécule G2 et sur des valeurs expérimentales : $\lambda_1 = 0.20$, $\lambda_2 = 0.72$ et $\lambda_3 = 0.81$.

C'est de très loin la méthode la plus populaire en chimie quantique avec la fonctionnelle hybride PBE0[22]. De plus, pour l'immense majorité des propriétés moléculaires, les fonctionnelles hybrides surpassent de loin les autres approches.

### 2.3.3 Comparaison des fonctionnelles d'échange-corrélation

Nous allons comparer dans ce paragraphe trois fonctionnelles différentes : LDA, PBE (par le logiciel AIMPRO) et PBE-D2 (par le logiciel Quantum expresso). Cette dernière prend en compte les notions de dispersion. Cette étude a été réalisée, par D. V. Rybkovskiy, sur la stabilisation d'une chaîne atomique d'iode à l'intérieur d'un nanotube de carbone[23] (figure 1-1).

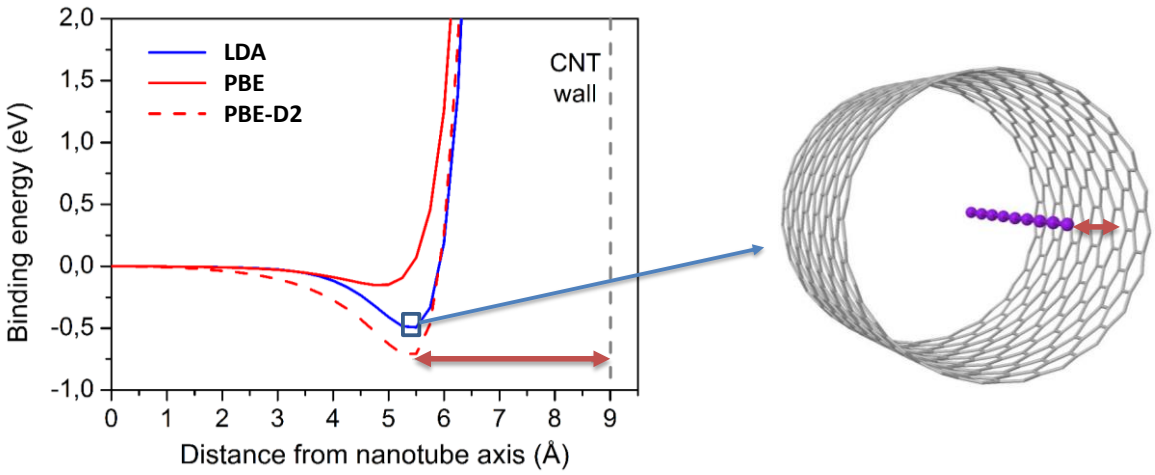



*Figure 1- 1 : Évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance séparant une chaine atomique d'iode avec la paroi d'un nanotube de carbone en testant trois fonctionnelles différentes : LDA (en bleu), PBE (en rouge continu) et PBE-D2 (en rouge pointillé). Représentation de la structure associée au minimum d'énergie d'interaction.*

En considérant la distance d'interaction entre les atomes d'iode et le nanotube de carbone, on remarque que la fonctionnelle PBE sous-estime cette distance, alors que les fonctionnelles LDA et PBE-D2 donnent des valeurs relativement proches. En ce qui concerne l'énergie d'interaction, cette étude montre que la courbe issue des résultats obtenus avec la fonctionnelle LDA se situe entre les courbes résultantes des fonctionnelles PBE et PBE-D2. La fonctionnelle LDA, comparée à la fonctionnelle PBE-D2, va donc légèrement sous-estimer l'énergie de cohésion car les termes de dispersion ne sont pas pris en compte. En conclusion,

nous pouvons dire que la fonctionnelle LDA est un bon compromis pour modéliser des distances et des énergies d'interaction, ce qui sera le cas dans toute cette thèse.

# 3 Application de la DFT par le logiciel *AIMPRO*

AIMPRO, dont le nom est l'abréviation de '**A**b **I**nitio **M**odelling **PRO**gram', est un code de calcul qui permet de définir la structure d'un ensemble d'atomes, et de calculer leurs propriétés électroniques, vibrationnelles ou magnétiques. Ce programme a été écrit par Patrick Briddon et Mark Rayson de l'Université de Newcastle. Il est principalement codé en langage FORmula TRANslator (FORTRAN). Les calculs réalisés avec ce logiciel reposent sur la DFT et utilisent les approximations LDA mais aussi GGA. Une bonne vue d'ensemble des évolutions en cours et de l'état de l'art du code AIMPRO est accessible dans les références suivantes[24–26].

## 3.1 Paramètres de mailles & espace réciproque.

En général, toutes les positions atomiques d'un matériau doivent être prises en compte pour construire l'hamiltonien de Kohn-Sham. Toutefois, un matériau tel qu'un solide infini est composé de nombreux atomes ce qui complique énormément la résolution numérique car il n'est pas possible de le modéliser. Dans ce cas, pour simplifier les calculs, la périodicité des cristaux est utilisée. En effet, cette périodicité d'un réseau cristallin permet de réduire le problème d'interaction aux seuls atomes présents dans la cellule élémentaire. L'ensemble des translations qui génèrent le cristal complet est appelé réseau de Bravais. Le groupe ponctuel d'un cristal est constitué des opérations de symétrie qui laissent le réseau invariant lorsqu'elles sont appliquées autour d'un nœud du réseau. Pour finir, le groupe d'espace d'un cristal est donné par la combinaison d'un réseau de Bravais et d'un groupe ponctuel de symétrie. Ainsi l'ensemble des 230 groupes d'espace en résulte de la combinaison des 32 groupes ponctuels de symétrie avec les 14 réseaux de Bravais.

Les translations d'un réseau cristallin sont définies par une combinaison linéaire des vecteurs primitifs pour que l'équation (1.33) puisse être écrite de la façon suivante. Il faut noter que toutes les propriétés physiques (la concentration de charges, la densité électronique…) sont invariantes par translations dans un réseau cristallin périodique.

$$\vec{T} = u_1\overrightarrow{a_1} + u_2\overrightarrow{a_2} + u_3\overrightarrow{a_3} \qquad (1.33)$$

Avec : $u_1, u_2, u_3$ des entiers ; $\overrightarrow{a_1}, \overrightarrow{a_2}, \overrightarrow{a_3}$ correspondent aux axes du cristal ;

En raison de la périodicité du réseau, toutes les fonctions périodiques peuvent être exprimées par transformation de Fourier dans un nouvel espace d'étude appelé espace réciproque. La résolution des équations de Kohn-Sham se fait généralement dans cet espace réciproque ou espace des vecteurs d'onde $\overleftrightarrow{k}$. La première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive dans l'espace réciproque[27]. Cet espace est orthogonal à l'espace réel, il faut donc définir de nouveaux vecteurs $\overrightarrow{b_1}, \overrightarrow{b_2}, \overrightarrow{b_3}$ qui satisfont l'équation (1.34) suivante :

$$b_i . a_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{1.34}$$

Avec : $\delta_{ij}$ delta de Kronecker ; $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$ ;

L'espace réciproque est défini par un vecteur $\vec{G}$ selon l'équation 1.35 :

$$\vec{G} = v_1\overrightarrow{b_1} + v_2\overrightarrow{b_2} + v_3\overrightarrow{b_3} \tag{1.35}$$

Dans cette thèse, tous les calculs sont faits en prenant en compte des conditions périodiques aux limites.

## 3.2 Les pseudo-potentiels

Comme vu précédemment, les modèles théoriques de la DFT sont basés sur le calcul de la densité électronique du système. Cependant, il n'est pas nécessaire de considérer tous les électrons d'un système pour faire les calculs. En effet, il suffit de répartir ces électrons en deux groupes : les électrons de cœur et les électrons de valence[28]. Comme les électrons de cœur sont localisés près du noyau, il est considéré qu'ils ne participent donc ni aux liaisons, ni aux interactions avec les atomes ou électrons voisins. De même, le chevauchement entre les électrons du noyau et les électrons de valence est supposé négligeable, pour permettre l'approximation « frozen-core »[29] selon l'équation (1.36) :

$$E_{XC}(n_{coeur}(\vec{r}) + n_{valence}(\vec{r})) = E_{XC}\left(n_{coeur}(\vec{r})\right) + E_{XC}(n_{valence}(\vec{r})) \tag{1.36}$$

Cette approximation permet de réduire le nombre de fonctions d'onde de Kohn-Sham, ce qui entraîne une économie de temps de calcul considérable. Elle se traduit aussi par la substitution du potentiel d'interaction et de la fonction d'onde mettant en jeu les électrons du noyau, par des pseudo-fonctions notées $V_{pseudo}$ et $\Psi_{pseudo}$ sur la figure 1-2.

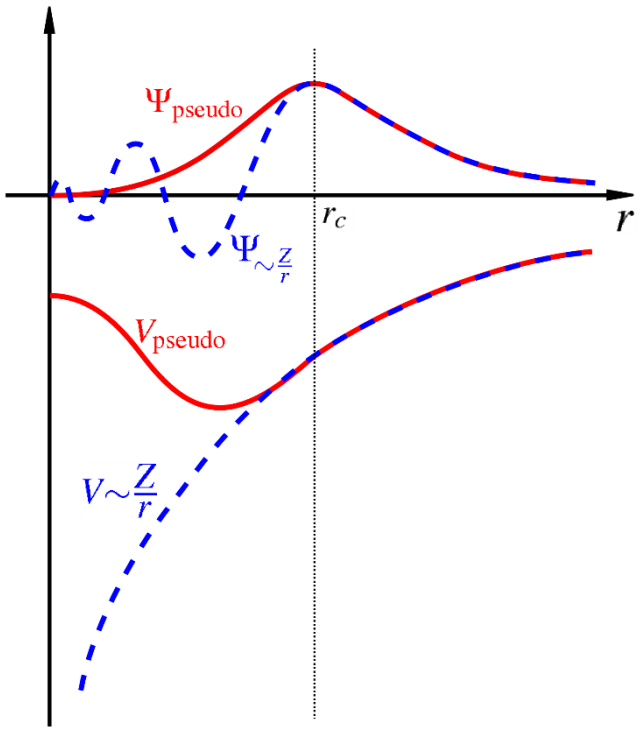



*Figure 1- 2 : Comparaison des fonctions d'onde et du potentiel d'interaction réel Ψ et V (en bleu, trait pointillé) et approximé $\Psi_{pseudo}$, $V_{pseudo}$ (en rouge, trait plein), d'après Wagner et al*[30]

L'approximation « frozen core » reste très localisée au niveau des noyaux atomiques, c'est pourquoi la fonction d'onde électronique longue distance doit être identique à un système tous électrons. Ainsi un rayon critique ($r_c$) est défini, au-delà duquel la pseudo-fonction d'onde $\Psi_{pseudo}$ et le pseudo-potentiel $V_{pseudo}$ coïncident parfaitement avec les fonctions réelles. Par contre, en deçà de $r_c$ pour le cœur de l'atome (c'est-à-dire noyau + électrons de cœur), les pseudo-fonctions $\Psi_{pseudo}$ et $V_{pseudo}$ sont remplacées par des fonctions continues simplifiées, faciles à représenter mathématiquement et qui allègent considérablement les calculs.

Le choix du paramètre $r_c$ est très important lors des calculs car il définit leur précision. En effet, en prenant une grande valeur de $r_c$, le calcul est rapide mais avec une mauvaise précision car la charge dans la région centrale (entre les électrons de cœur et de valence) est modélisée grossièrement. Au contraire, si la valeur de $r_c$ est réduite, alors la qualité du calcul augmentera car il se rapproche de plus en plus de la réalité ce qui induit un temps de calcul plus important.

Les pseudos-potentiels utilisés dépendent du numéro atomique Z et sont donc différents selon l'élément considéré. Il existe une base de données pour le logiciel AIMPRO regroupant les différents pseudo-potentiels qu'il faut utiliser. Dans ce travail, les pseudo-potentiels utilisés sont de type gaussien et ont été créés par Harwigsen, Geodeck et Hutter (HGH)[31]. Ces pseudo-potentiels offrent des avantages car en utilisant les bases gaussiennes comme solutions d'orbitales de type gaussien, les calculs analytiques peuvent être facilement réalisés. Il est aussi possible d'utiliser d'autres pseudo-potentiels comme par exemple ceux créés par Troullier et Martins (TM)[32] ou par Bachelet, Hamann et Schlüter (BHS)[33].

## 3.3 Les bases d'orbitales

Une base d'orbitales peut être considérée comme un ensemble de fonctions qui sera utilisées pour modéliser des orbitales moléculaires. Ces dernières sont développées comme des combinaisons linéaires avec des coefficients à déterminer. Il est possible de l'écrire comme une somme de *N* fonctions continues $\Phi_i(\vec{r})$ pondérées par des coefficients $c_i^{\lambda}$ comme le montre la relation (1.37) :

$$\Psi_{\lambda}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} c_i^{\lambda} \Phi_i(\vec{r}) \qquad (1.37)$$

Dans le logiciel AIMPRO, des bases d'orbitales de fonction gaussiennes sont utilisées [34,35]. La densité de charge est stockée sur un réseau réel et est décrite avec des ondes planes tandis que les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont décrites par des orbitales de type gaussien. Ces dernières sont décrites avec un terme de type $e^{-\alpha r^2}$, sachant que $\alpha$ est un paramètre contrôlant la largeur de la fonction gaussienne. Ces fonctions sont habituellement des orbitales atomiques, car elles sont centrées sur les atomes. En utilisant la notation $\vec{R}_i$ pour désigner le centre de l'atome, on peut écrire l'équation (1.38) :

$$\Psi_{\lambda}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} c_i^{\lambda} e^{-\alpha_i(\vec{r}-\vec{R}_i)^2} \qquad (1.38)$$

Les coordonnées cartésiennes sont utilisées pour ces fonctions. Pour rendre ces fonctions périodiques, elles doivent être multipliées par des fonctions de Bloch ce qui permet d'obtenir l'équation (1.39) :

$$\phi_i(\vec{r}-\vec{R}_i) = (x-\vec{R}_i)^{n1}(y-\vec{R}_i)^{n2}(z-\vec{R}_i)^{n3}e^{-\alpha_i(\vec{r}-\vec{R}_i)^2} \quad (1.39)$$

Les exposants $n1$, $n2$ et $n3$ sont caractéristiques de la symétrie de la fonction gaussienne. Si par exemple $n1 = n2 = n3 = 0$, alors l'orbitale est de type s. Les bases peuvent être générées pour tous les éléments chimiques en faisant varier l'exposant $\alpha_i$ et le nombre total de fonctions.

Lors de nos calculs nous avons utilisé plusieurs éléments chimiques mais principalement les atomes de carbone, hydrogène, et des halogènes (fluor, chlore et brome). Pour chaque atome nous avons choisi des bases différentes pour faire nos modélisations. Par exemple, nous utilisons la base *pdddp* pour le carbone, elle est composée de 38 fonctions gaussiennes (s/**p**=4, s/p/**d**=10, s/p/d/**f**=20) et de 5 exposants différents $\alpha_i$. Nous utilisons 12 fonctions pour l'hydrogène (*ppp*), 28 pour le fluor (*ddpp*), 40 pour le chlore (*dddd*) et 50 pour le brome (*fddd*).

## 3.4 Description des ondes planes et échantillonnage des points k

En prenant l'onde plane pour des électrons libres, le vecteur d'onde $\vec{k}$ peut-être écrit à partir de la relation (1.40):

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = A * e^{(i(\vec{k}\vec{r}-\omega t))} \quad (1.40)$$

Dans cette relation, $A$ correspond à l'amplitude et $\omega$ à la fréquence angulaire tandis que le vecteur $\vec{k}$ représente la propagation périodique des ondes. L'énergie des électrons libres est donnée par la formule (1.41) :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \quad (1.41)$$

Ces relations donnent une très bonne description des relations de dispersion pour les électrons libres.

Dans le cas d'un cristal parfait infini, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la même symétrie de translation que le cristal (1.33). Dans ces conditions, le théorème de Bloch[36] nous donne les solutions des fonctions d'onde indépendantes du temps selon la formule (1.42) :

$$\Psi_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r}) = \mathrm{u}_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r}) * e^{i\vec{k}\vec{r}} \qquad (1.42)$$

Ici $\mathrm{u}_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r})$ correspond aux fonctions d'onde de Bloch, ce sont des fonctions périodiques dont les vecteurs d'onde sont définis dans le réseau réciproque $\vec{G}$ (1.35) du cristal périodique.

Dans le paragraphe 3.1, il a été vu que la première zone de Brillouin est définie comme la maille primitive de l'espace réciproque. Il s'agit aussi de l'espace où les états propres des électrons de la cellule unitaire sont représentés. En général, les relations de dispersion $E(\vec{k})$ ne sont tracées que dans la première zone de Brillouin (BZ), ce sont les structures de bandes. Pour calculer la densité électronique de la structure, il faut normalement intégrer l'ensemble des fonctions d'onde des électrons sur toute la première zone de Brillouin selon la formule (1.43) suivante, sachant que $V_{BZ}$ correspond au volume de la zone de Brillouin :

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\lambda=1}^{N} \int_{BZ} \left|\Psi_{\lambda,\vec{k}}(\vec{r})\right|^2 d\vec{k} \qquad (1.43)$$

Cependant, pour faire ces calculs, les ressources informatiques nécessaires seraient trop couteuses. En pratique, l'espace des k est échantillonné selon une grille de points bien définis. L'approche de Monkhorst et Pack[27] est la plus utilisée pour les calcul DFT. L'idée est d'utiliser une grille équidistante selon les axes de la zone de Brillouin, puis de faire la somme des points de la grille pour obtenir la densité électronique. Le choix de la grille des points k est très important dans les calculs DFT. En effet, ce choix est fortement lié à la précision du calcul. S'il n'y a pas assez de points k définis, alors l'énergie totale du système ne peut pas correctement converger. Pour des petites dimensions de super-cellules, il est nécessaire de prendre plus de points k que pour de très grandes cellules dont la zone de Brillouin est plus petite. Cependant, plus il y a de points k dans la grille, plus les calculs seront lourds. Il est donc nécessaire de vérifier soigneusement l'échantillonnage des points k lors des calculs.

## 3.5 Résolution auto-cohérente de la densité de charge

L'application de la DFT dans le logiciel AIMPRO peut être résumée par un cycle d'auto-cohérence (figure 1-3). Ce cycle montre comment la densité de charge $n(\vec{r})$ et l'énergie totale de l'état fondamental $E_{tot}$ peuvent être calculées de manière itérative. Les électrons sont redistribués après chaque itération en abaissant l'énergie du système jusqu'à converger vers un minimum en énergie qui correspondra à la densité électronique de l'état fondamental.

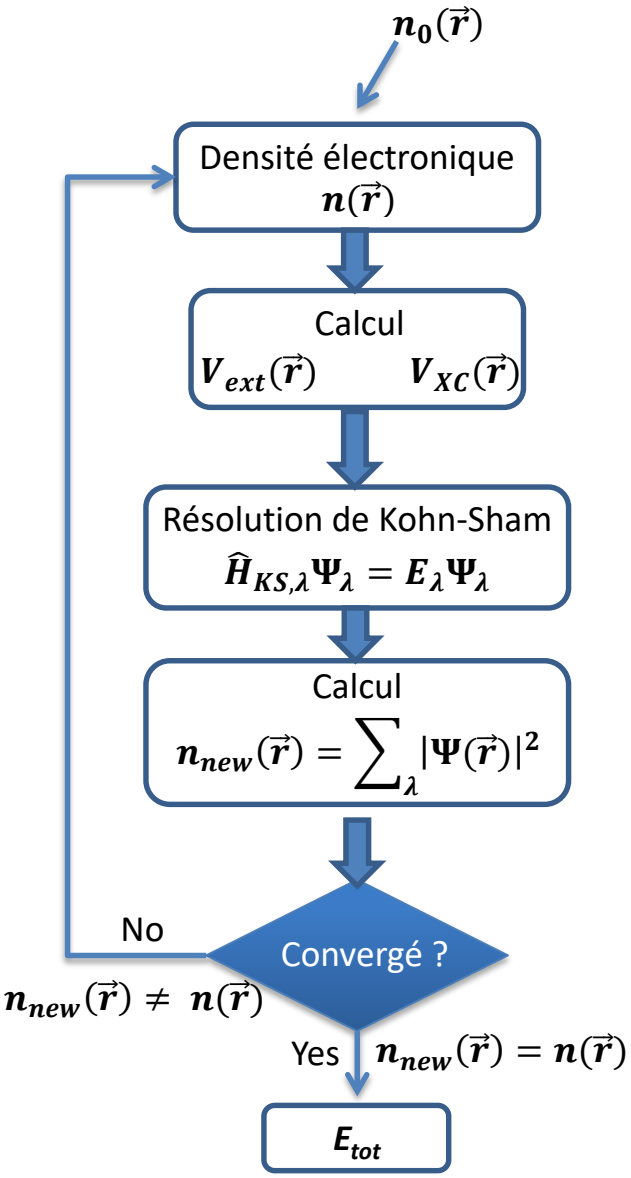



*Figure 1- 3 : Cycle d'auto-cohérence utilisé pour déterminer de la densité électronique et l'énergie d'un système à l'état fondamental, par la résolution de l'équation de Kohn-Sham (adapté de Nogueira et al[37])*

Initialement $n_0(\vec{r})$, la nouvelle densité électronique $n_{new}(\vec{r})$ est une combinaison pondérée à partir des itérations précédentes pour que le calcul puisse converger plus rapidement et

augmenter en stabilité de l'algorithme de minimisation. Dans AIMPRO, les boucles auto-cohérentes sont répétées jusqu'à ce que la différence d'énergie entre l'entrée et la sortie soit inférieure a $10^{-5}$ - $10^{-8}$ Ha (Hartree), avec une tolérance par défaut de $10^{-5}$ Ha. En augmentant cette tolérance, le calcul devient plus coûteux car le calcul nécessitera plus de boucles auto-cohérentes et donc plus de temps de calcul.

Une fois que la densité de charge est trouvée, l'énergie totale du système peut être déterminée. Cette énergie totale permet au logiciel AIMPRO de calculer les forces sur chaque atome et ainsi trouver la structure atomique à l'équilibre.

## 3.6 Optimisation structurale par AIMPRO

Lors de la boucle auto-cohérente, l'énergie totale du système peut être calculée car elle est basée sur la densité de charges trouvée pour chaque itération. D'après le théorème de Hellmann-Feynman[38,39], une fois que la distribution spatiale des électrons a été déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, toutes les forces du système peuvent être calculées d'après la formule (1.44) :

$$F_{X,A} = \frac{\partial E}{\partial X_A} \tag{1.44}$$

Cette formule donne la force d'un atome A dans la direction X. Ces forces sont utilisées pour déplacer les atomes avant de reprendre la boucle itérative avec la nouvelle densité électronique. Le déplacement des atomes est pondéré à partir des forces calculées sur plusieurs itérations. Selon les tolérances prises en compte, soit un minimum est obtenu quand la tolérance dans le changement d'énergie est atteinte, soit une tolérance est déterminée au niveau du changement dans les forces, pour obtenir la structure de l'état à l'équilibre.

Lors des optimisations de structures par le logiciel AIMPRO, il faut être très attentif que la structure optimisée soit bien la structure la plus stable et non pas un minimum local.

## 3.7 Influence de la grille de points-K lors d'un calcul

Dans ce paragraphe, nous allons montrer l'influence du choix de la grille des points-k sur l'énergie totale, la cellule élémentaire et le temps de calcul d'un système étudié. Pour cela, nous avons choisi l'exemple d'un nanotube de carbone mono-paroi de type (10,10)

comprenant trois cellules élémentaires. Nous avons fait varier le nombre de points k entre 1 et 12 selon l'axe z correspondant à l'axe du nanotube (figure 1-4).

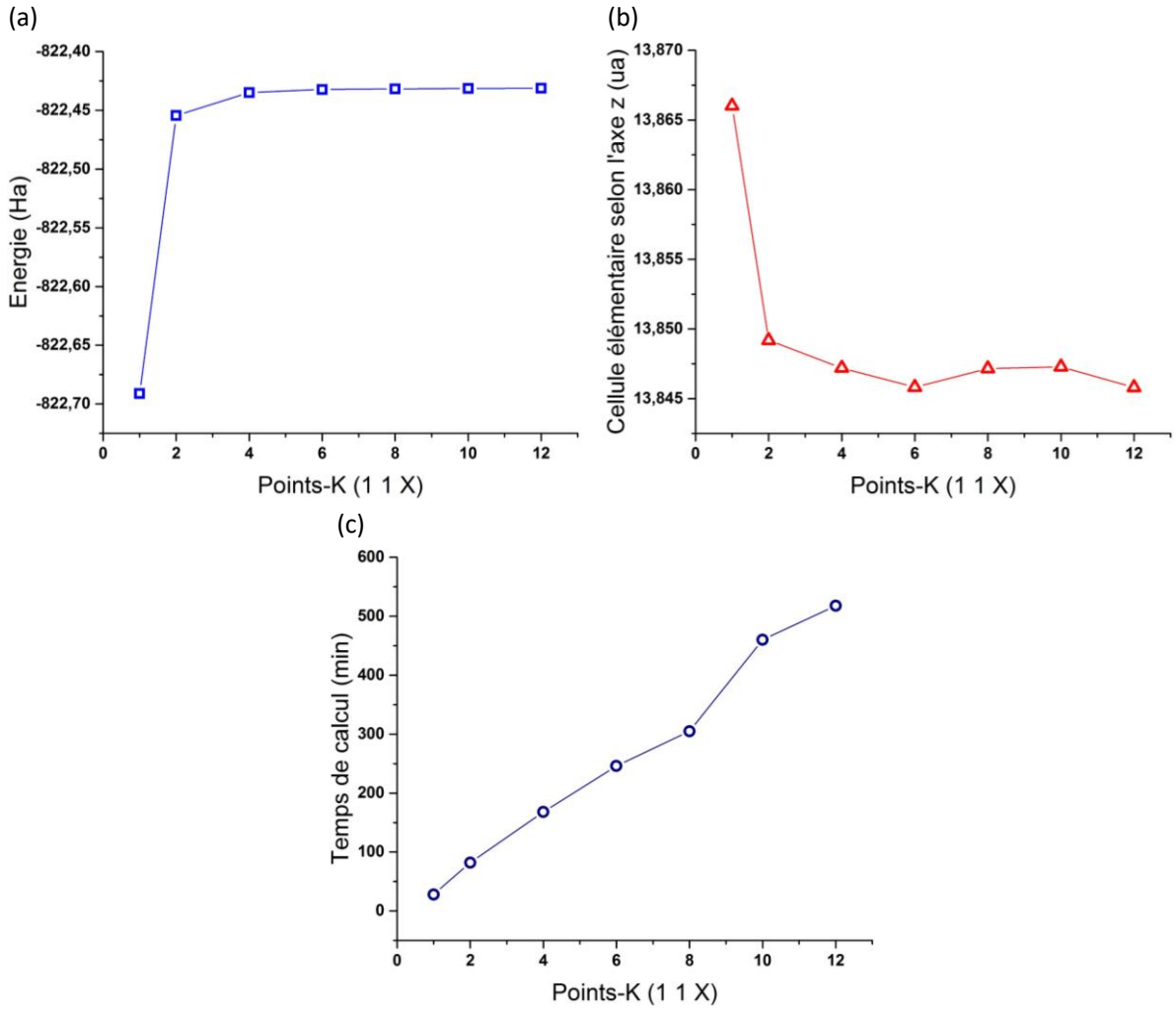



*Figure 1- 4 : Évolution (a) de l'énergie totale du système, (b) de la taille de la cellule élémentaire selon l'axe z du nanotube et (c) du temps de calculs, en fonction du nombre de points k entre 1 et 12 selon l'axe z, lors de l'optimisation de la structure d'un nanotube de carbone mono-paroi infini (10.10) qui a été modélisé par 3 cellules élémentaires répétées de manière périodique.*

La figure 1-4(a), montre une stabilisation de l'énergie totale du système pour une grille dès quatre points k selon l'axe z. Dans le même temps, on remarque que l'optimisation des paramètres de maille de la cellule élémentaire commence à se stabiliser pour la même valeur de points k (figure 1-4(b)). Il est très important de faire l'étude de convergence d'une structure en faisant varier les points k pour être certain d'être sur un minimum global de notre système. De plus, comme l'indique la figure 1-4(c), le temps de calcul augmente considérablement lorsque le nombre de points k augmente. Il est donc nécessaire de réaliser cette étude dès le début pour être sûr d'optimiser au mieux le ratio précision de l'optimisation/temps de calcul.

Pour cette raison, lors des études réalisées dans cette thèse, sur les structures tubulaires, nous utiliserons quatre points k selon l'axe du tube.

Conditions de calculs :

- Points-K : pour une structure moléculaire 0D nous utiliserons une grille de type 1 1 1, pour une structure 1D selon z nous utiliserons une grille de type 1 1 4 et enfin pour une surface 2D nous utiliserons une grille de type 4 4 1.
- Cutoff sur la densité de charge : 150 Ha dans tous les cas sauf pour les structures contenant des atomes d'azote ou de fer avec respectivement un cutoff de 175 Ha et 350 Ha.

# 4 Dynamique moléculaire avec LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator)[40] est un code classique de dynamique moléculaire (MD). La MD est un outil de calcul couramment utilisé pour simuler les propriétés des liquides et des solides au niveau atomique. Comparée aux méthodes par minimisation de l'énergie précédemment décrites, la MD prend en compte, par exemple, l'effet de la température et permet de reproduire de façon réaliste l'évolution d'un système hors équilibre en fonction du temps. Cette approche, simplifiée mais complémentaire à la DFT, permet le traitement de systèmes beaucoup plus vastes et l'exploration de leur développement dynamique au fil du temps. Les études sont par contre limitées à des études sur quelques nanosecondes. Ici, chaque atome individuel est traité comme une masse ponctuelle et les équations de Newton sont intégrées pour calculer le mouvement de l'atome. De plus, les interactions entre plusieurs atomes s'accordent avec différents potentiels paramétrisés.

Dans le cadre de cette thèse, le potentiel AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order)[41] a été utilisé. Ce potentiel rend compte des liaisons entre plusieurs atomes de carbone et entre les atomes de carbone et d'hydrogène avec un mécanisme qui permet de modéliser les brisures et les formations de liaisons. Le potentiel est une modification du potentiel REBO[42] (Reactive Empirical Bond Order) et correspond à la somme de trois termes que l'on peut écrire de la façon suivante (1.45):

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i}\sum_{j\neq i}\left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k\neq i,j}\sum_{l\neq i,j,k} E_{kijl}^{TORSION}\right] \quad (1.45)$$

Le terme $E_{ij}^{REBO}$ donne les mêmes énergies, forces, et moyennes statistiques que le potentiel REBO d'origine qui a été dérivé. Ce terme donne au modèle ses capacités réactives et ne décrit que les interactions carbone-carbone, carbone-hydrogène et hydrogène-hydrogène à courte distance (inférieure à 2 Å).

Le terme $E_{ij}^{LJ}$, lui, ajoute les interactions à plus longue distance (supérieure à 2 Å et inférieure à la distance de coupure). Dans le potentiel standard, la distance de coupure pour une paire carbone-carbone est de 10.2 Å. Ce terme possède une forme semblable au potentiel de Lennard Jones.

Enfin, le terme $E_{kijl}^{TORSION}$ est un potentiel à quatre corps qui décrit diverses préférences d'angles dièdres dans des configurations d'hydrocarbures. Chacun de ces angles est déterminé par les atomes i, j, k et l incluant un terme de torsion pondéré en fonction des liaisons qui contribuent aux angles dièdres.

Dans notre étude, les calculs en MD nous permettent d'analyser nos systèmes à base de carbone en fonction de la température pour mieux comprendre certains comportements. La température finie permet de commencer les simulations avec des atomes possédant des vitesses aléatoires basées sur l'énergie cinétique. Ensuite, de manière itérative, les atomes se déplacent en fonction des forces calculées par le potentiel AIREBO, cette distance étant basée sur le temps choisi entre chaque étape (généralement 0.001 ps).

# 5 Conclusions

Cette partie théorique nous permet de mieux comprendre de façon mathématique tous les calculs qui seront montrés à la suite de ce chapitre. On peut conclure ici que la théorie de la DFT sera la base de la majorité de nos calculs en utilisant des paramètres identiques dans le but de pouvoir comparer facilement les énergies totales, les structures des états fondamentaux mais aussi pour analyser les propriétés électroniques de nos systèmes. La MD,

quant à elle, nous permet d'avoir une vision dynamique des interactions, principalement les interactions carbone-carbone hors équilibre.

*« Scientific discoveries matter much more when they're communicated simply and well – if you can't explain your work to the man in the pub, what's the point. »*

Sir Harold Kroto

# Chapitre 2

# Cycloparaphénylènes : nouveaux matériaux carbonés

Ce chapitre consiste à faire l'état de l'art sur le sujet des cycloparaphénylènes (CPPs), pour mieux comprendre le contexte d'étude et pour mieux situer cette molécule vis-à-vis des autres matériaux carbonés déjà bien connus. Dans ce chapitre, la bibliographique ne sera pas exhaustive car nous avons fait le choix de reprendre les sujets importants, qui seront utiles pour bien comprendre notre travail, en détaillant un peu plus les interprétations de la littérature.

Dans une première partie, le carbone et ses hybridations sp, $sp^2$ et $sp^3$ seront détaillés pour une meilleure compréhension des structures mais aussi des propriétés correspondantes. Puis, une deuxième partie traitera la description des allotropes du carbone naturel, tels que le diamant et le graphite, et ceux du carbone synthétique tels que le graphène, les fullerènes et les nanotubes de carbone. L'étude bibliographique portant sur les molécules de CPP sera au cœur de ce chapitre dans une troisième partie dans laquelle nous ferons aussi une validation de nos modélisations théoriques en comparant nos calculs avec les valeurs de la littérature.

# 1 Du carbone aux matériaux carbonés

## 1.1 Le carbone

Le carbone est présent sur Terre depuis sa formation, et se trouve à l'état naturel sous forme de sédiments (carbone amorphe) comme le charbon et le pétrole, mais également sous forme pure (carbone cristallisé) comme le graphite et le diamant. Il est produit en masse par nucléosynthèse dans le cœur des étoiles par fusion de trois noyaux d'hélium.

C'est aussi l'un des éléments chimiques le plus abondant dans la nature et qui est essentiel à la vie. Le carbone est très intéressant à étudier car il peut former chimiquement, grâce à ses différentes formes d'hybridation, plus de dix millions de composants en le combinant à d'autres atomes, par exemple avec l'hydrogène ou avec les halogènes (fluor, chlore, brome).

## 1.2 Hybridation du carbone

La configuration électronique d'un atome de carbone, avec la règle de Madelung, est [$1s^2 2s^2 2p^2$]. Il possède donc deux électrons de cœur et quatre électrons de valence et peut alors former quatre liaisons covalentes de type σ avec ses atomes voisins. Selon la position des orbitales atomiques, ces liaisons peuvent être accompagnées de liaisons covalentes de type π.

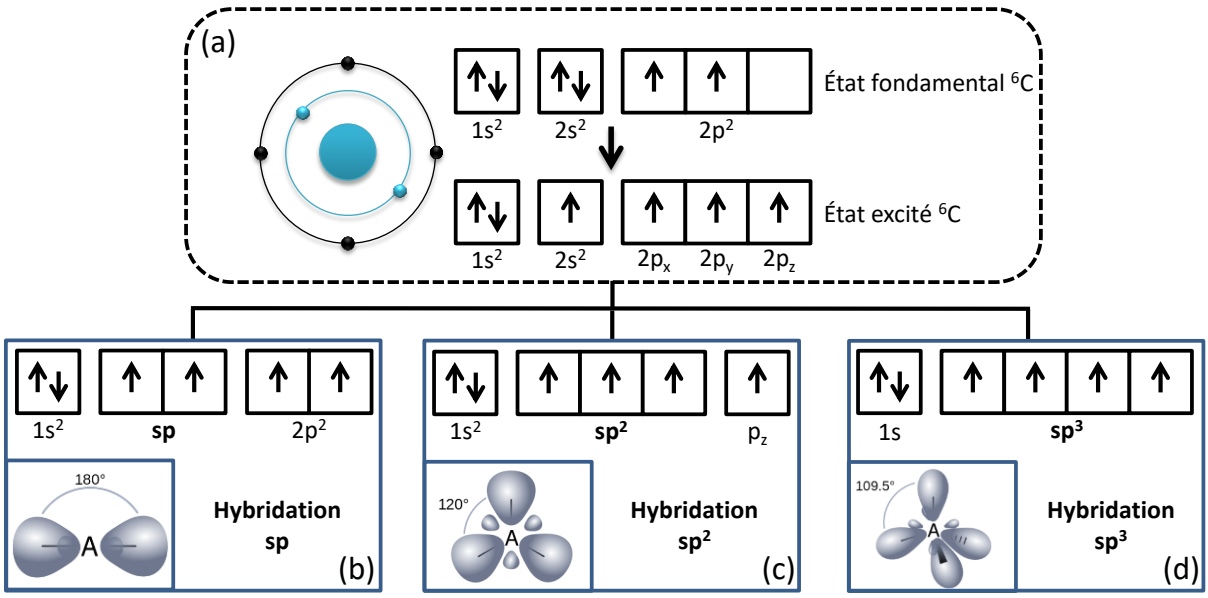



*Figure 2-1 : (a) Schéma de l'atome de carbone avec les électrons de cœur (bleu) et les électrons de valence (noir), et représentation de la configuration électronique de ses états fondamental et excité. (b), (c) et (d) Représentations des configurations électroniques des états d'hybridation sp, $sp^2$ et $sp^3$ respectivement. Les images des hybridations incluses en (b), (c) et (d) sont reprises d'internet[43].*

Comme le montre la figure 2-1(a), la configuration électronique du carbone dans son état fondamental ne permet pas d'expliquer sa tétravalence. En effet, pour que les liaisons forment un tétraèdre, il faut pour cela que le carbone soit dans un état excité pour avoir la formation d'orbitales hybrides.

Il y a trois hybridations possibles pour le carbone (figure 2-1(b), (c), (d)) :

- Hybridation sp ; Cet état d'hybridation permet la formation d'une triple liaison. Il résulte de la combinaison d'une orbitale s avec une seule orbitale p permettant alors d'obtenir deux orbitales hybrides sp. Ces dernières pointent dans des directions opposées en formant un angle de 180° entre elles. Lorsque deux atomes de carbone sp vont entrer en interaction, une des orbitales sp du premier atome va recouvrir une de celles du second carbone pour former une liaison σ. Les orbitales p vont alors aussi se recouvrir pour former deux liaisons π. C'est le cas par exemple de l'acétylène $C_2H_2$.
- Hybridation $sp^2$ ; Cet état d'hybridation combine une orbitale s avec deux orbitales p, ce qui va former trois orbitales hybrides $sp^2$. Elles sont coplanaires et dirigées vers les sommets d'un triangle en formant donc des angles de 120° entre elles. L'orbitale p restante est perpendiculaire au plan des orbitales $sp^2$ et est généralement appelée $p_z$. Lorsque deux atomes de carbone $sp^2$ vont entrer en interaction, une liaison double sera formée grâce aux recouvrements des orbitales et sera composée d'une liaison σ et d'une liaison π. C'est le cas par exemple de l'éthylène $C_2H_4$. La présence de la liaison π rend la structure plus susceptible de subir des réactions d'addition avec des réactifs électrophiles tels que les halogènes (chlore, brome ou fluor).
- Hybridation $sp^3$ ; Pour cet état d'hybridation, de la même façon, une orbitale s est combinée avec trois orbitales p pour former quatre orbitales hybrides $sp^3$. Ces orbitales sont identiques et dirigées de façon à pointer vers les sommets d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone avec un angle de 109.5° entre elles. Dans cette hybridation, seules des liaisons σ sont formées. C'est le cas par exemple de la molécule de méthane $CH_4$.

Ces trois états d'hybridations du carbone apportent une très grande diversité dans la formation de molécules carbonées. Les formes allotropiques du carbone sont très intéressantes d'un point de vue structurel car on y retrouve les hybridations du carbone. Les matériaux carbonés étudiés durant cette thèse sont tous issus de ces allotropes.

## 1.3 Les allotropes du carbone

L'allotropie est la faculté de certains corps simples, ici le carbone, d'exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes. La figure 2-2 montre que le carbone possède des allotropes naturels tels que le diamant et le graphite, mais aussi synthétiques tels que les nanotubes, le graphène et le fullerène.

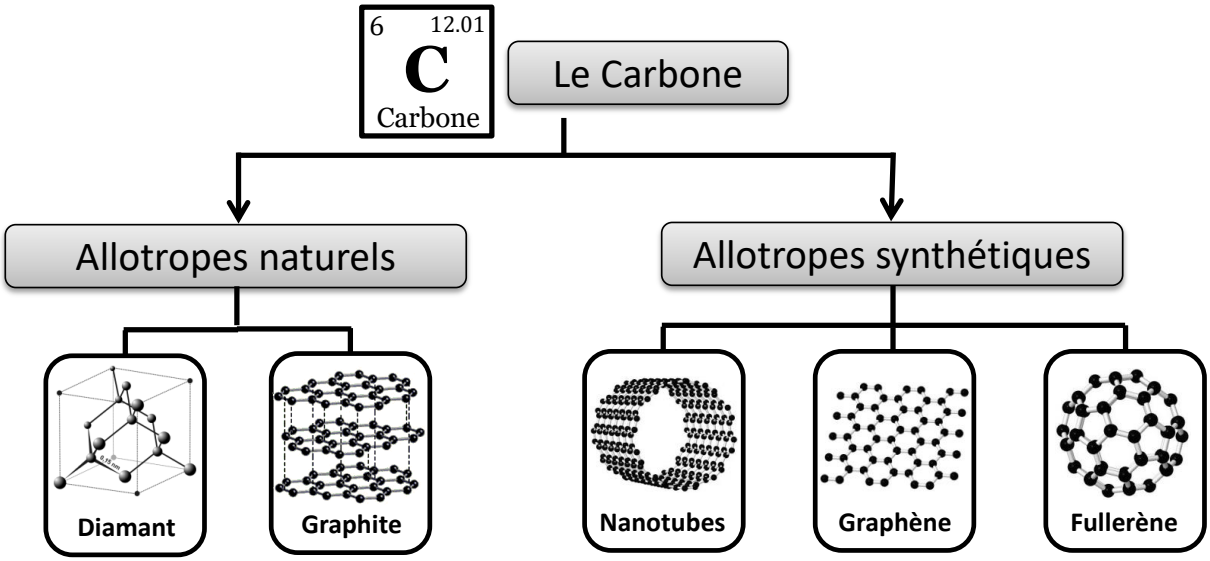



*Figure 2-2 : Schéma représentant les formes allotropiques naturelles et synthétiques du carbone. Les images du diamant et du graphite sont respectivement adaptées d'une image internet[44] et de la publication Naz et al.[45].*

Nous allons dans les paragraphes suivants décrire brièvement les allotropes naturels du carbone car ils ne concernent pas réellement l'étude de cette thèse. Nous décrirons ensuite les allotropes synthétiques plus en détail dans la partie 2 de ce chapitre.

### 1.3.1 Le diamant

La formation du diamant se fait naturellement selon des conditions très élevées de température et de pression que l'on trouve généralement sous terre, dans le manteau terrestre (1500 °C et 5 GPa). Le diamant est une forme cristalline du carbone où chaque atome a quatre voisins et donc une hybridation $sp^3$, permettant la formation de tétraèdres. La cristallisation du diamant se fait selon une structure cristalline cubique à faces centrées dans laquelle les liaisons C-C ont comme longueur 1.54 Å. Ces liaisons covalentes sont fortes et sont donc très difficiles à casser, ce qui explique la très grande dureté du diamant.

Le diamant est un semi-conducteur possédant un large gap indirect entre 5.45 et 5.47 eV à 300 K[46,47]. Ce gap permet d'expliquer sa transparence et son utilisation comme matériau

isolant. C'est aussi un matériau extrêmement dur, c'est-à-dire que son module d'Young est très élevé mais celui-ci dépend des orientations cristallines du diamant. En effet, la valeur du module varie de 1.05 TPa pour l'orientation (100) jusqu'à 1.22 TPa pour l'orientation (111)[48]. Il existe un intérêt récent concernant les nanodiamants[49] pour diverses applications en médecine telle que la délivrance de médicaments[50] et en information quantique avec les « qubits »[51]. Le plus petit nanodiamant qui peut-être synthétisé chimiquement est l'adamantane de formule $C_{10}H_{16}$[52] et qui sera abordé plus loin dans le chapitre 4.

### 1.3.2 Le graphite

La structure du graphite est constituée de plusieurs réseaux d'atomes de carbone, disposés dans un même plan, qui sont appelés feuillets de graphène. Au sein de chaque feuillet, les atomes de carbone en état d'hybridation $sp^2$ sont fortement liés à trois voisins. Les feuillets de graphène, quant à eux, interagissent faiblement *via* des interactions de Van der Waals et des interactions faibles induites par le chevauchement des orbitales $p_z$ entre plans voisins[53].

Les propriétés intéressantes de cette structure sont liées aux interactions intra et inter-feuillets de graphène. En effet, les liaisons covalentes fortes au sein d'un feuillet entrainent une très forte stabilité thermique jusqu'à 3000 °C[54], un module élastique de 1000 GPa[55] dans le plan et une conduction thermique dix fois inférieure à celle du cuivre[56–58]. Les propriétés citées correspondent à celle du graphène. D'autre part, les liaisons faibles entre les feuillets induisent une conduction électrique au sein du graphite, qui est donc semi-métallique, et une valeur de conductivité très sensible aux défauts, au dopage et aux distorsions. Enfin, cet allotrope du carbone est un matériau fragile qui a des propriétés d'exfoliation entrainant son utilisation pour l'écriture.

Le graphite étant un matériau peu cher, il est couramment utilisé comme anode pour les batteries, comme adsorbant dans les filtres à charbon actif et comme conducteur électrique. Il est bien sûr utilisé pour l'écriture et le dessin en le mélangeant avec de l'argile et peut aussi être utilisé comme composite d'alliage dans la fabrication des cadres de raquettes de tennis ou de badminton.

Lors de cette thèse, nous nous sommes beaucoup intéressés aux allotropes synthétiques de carbone tels que le graphène, les fullerènes et les nanotubes de carbones et nous allons les décrire dans la partie suivante.

# 2 Les formes carbonées synthétiques

## 2.1 Le graphène

Le graphène, dont l'empilement constitue le graphite, est un matériau bidimensionnel constitué d'atomes de carbone hybridés $sp^2$ et organisés dans un réseau hexagonal qui a une forme dite de « nid d'abeilles ». Ce matériau est le plus fin qui puisse être trouvé alors qu'il a longtemps été impensable d'obtenir ce type de structure. En effet, une étude théorique de Mermin et Wagner[59], en 1966, avait démontré qu'un cristal pur à 1D ou à 2D ne pouvait pas exister à une température différente de 0 K.

Les études théoriques préalables sur le graphite et sur un plan graphitique ont permis de développer la compréhension des propriétés électroniques de ce type de structure[60,61]. La physique du graphène a explosé en 2004 suite à la première exfoliation mécanique du graphène (figure 2-3) par André Geim et Konstantin Novoselov[62,63].

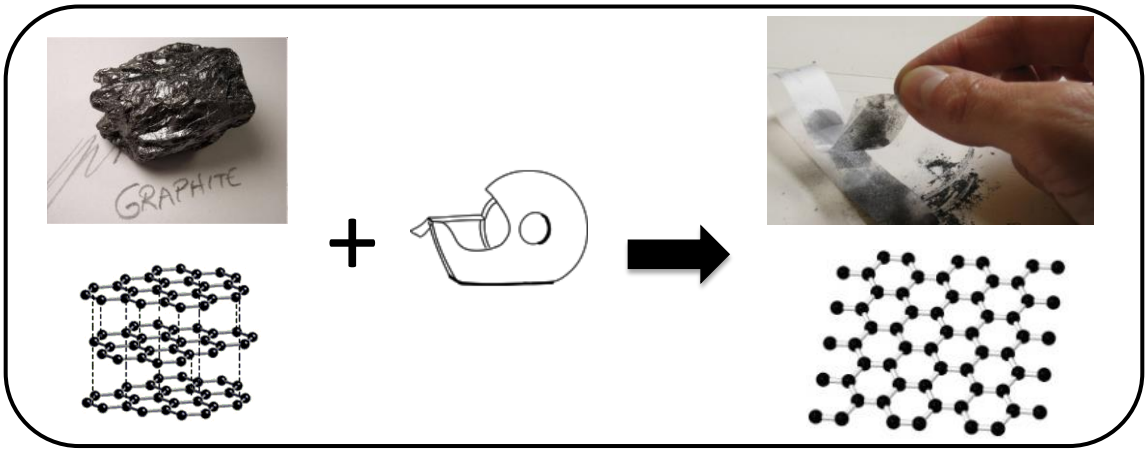



*Figure 2-3 : Schéma représentant la méthode d'exfoliation mécanique par du scotch utilisée par A.Geim et K. Novoselov en 2004.*

Cette découverte sera récompensée en 2010 par le prix Nobel de physique mais elle ne remet pas pour autant en question les travaux de Mermin et Wagner qui prédisaient qu'un tel matériau, à 1D ou à 2D, allait fondre sous l'effet des fluctuations thermiques. En réalité, la structure du graphène n'est pas plane mais forme des vaguelettes sur des domaines de 10 nm avec une hauteur de 1 nm, ce qui permet de stabiliser la structure du graphène[64,65].

### 2.1.1 Les propriétés du graphène

Cet allotrope de carbone possède des propriétés physiques exceptionnelles en particulier d'un point de vue électronique. En effet, les électrons ont un comportement différent dans le

graphène par rapport aux autres solides conducteurs. Ils peuvent être considérés comme des entités ayant une masse nulle, c'est à dire similaires à des photons, et se déplaçant à une vitesse proche de celle de la lumière. La mobilité électronique mesurée dans le graphène est de 15 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ et pourrait atteindre théoriquement les 200 000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ d'après Morozov *et al.*[66]. Les porteurs de charge ont un comportement balistique, c'est-à-dire qu'ils sont capables de parcourir des distances microniques sans être diffusés[67].

D'autre part, les propriétés mécaniques du graphène sont aussi très intéressantes car son module d'Young calculé est de 1 TPa. À titre de comparaison, le module d'Young de l'acier est de 0.2 TPa. Nous sommes donc ici en présence d'un matériau extrêmement résistant dont la dureté est de 2 TPa[68]. De plus, les liaisons carbone–carbone étant des liaisons très fortes, la résistance à la traction du graphène dans le plan est aussi très importante avec une valeur de 130 GPa. Pour comparaison, la valeur de résistance à la traction pour l'acier est de 400 MPa[69]. Le graphène est aussi très intéressant optiquement car il n'absorbe que 2.5 % de la lumière.

En plus d'être très résistant, ce matériau est très léger avec un poids de 0.77 $mg/m^2$, ce qui est 1000 fois plus léger qu'une feuille de papier. Pour donner une idée plus concrète, une surface de 1 $m^2$ de graphène résiste à un poids de 4 kg, comme le schématise la figure 2-4. Le graphène est aussi un matériau flexible et pratiquement invisible car sa transmittance est élevée du fait qu'il ne soit composé que d'une couche atomique.

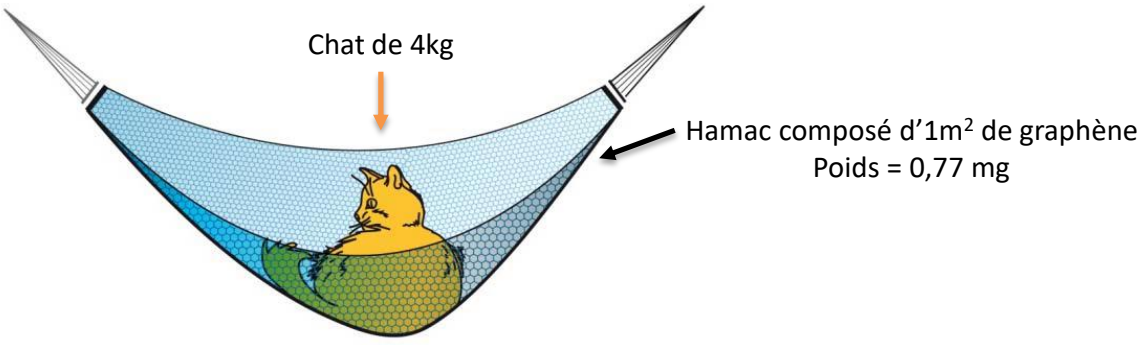



*Figure 2-4 : Dessin illustrant la résistance d'une feuille de 1 $m^2$ de graphène sans défaut pouvant résister à un poids de 4 kg*[70].

### 2.1.2 Les applications du graphène

Les propriétés exceptionnelles décrites précédemment font que ce matériau est utilisé dans une multitude de domaines de recherche et d'applications (figure 2-5). D'ailleurs, une feuille de route avec les applications du graphène a été réalisée en 2015 par Ferrari *et al.*[71].

Ici, nous allons reporter de la littérature quelques exemples d'applications intéressantes pour l'utilisation du graphène :

- Dans l'électronique rapide avec les transistors et mémoires[72–74], dans l'électronique flexible[75,76] ou comme matériau conducteur transparent[77] ;
- Comme membrane ou tamis pour la désalinisation de l'eau de mer[78,79] ou pour la séparation hydrogène / deutérium[80] ;
- Comme capteur chimique pour la détection moléculaire[81], la détection de solvant et de composés halogénés[82], mais aussi comme capteur mécanique[83–85] ;

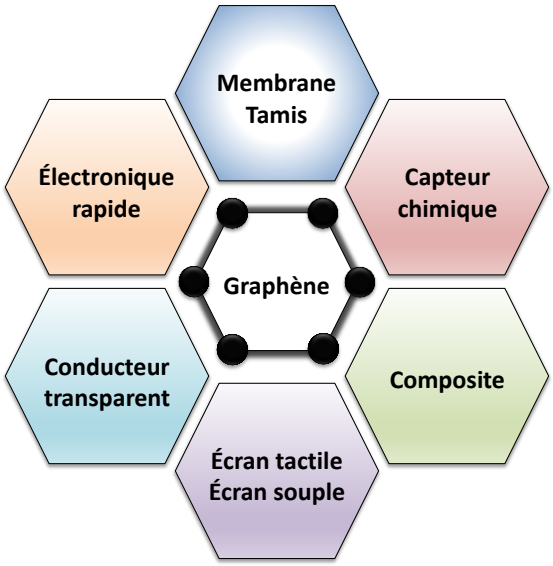



*Figure 2-5 : Schéma représentant les domaines de recherche et d'applications du graphène.*

Au cours de la thèse, à la suite de mon stage de niveau Master 2, j'ai travaillé sur la déposition du fluor à la surface du graphène en collaboration avec le Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC-Novosibirsk-Russie). J'ai notamment été travaillé pendant un mois dans leur laboratoire pour avancer ces travaux. Les résultats ne sont pas présentés ici mais une publication est en préparation.

## 2.2 Les fullerènes

Par définition, les fullerènes sont des oligomères composés d'atomes de carbone hybridés $sp^2$. Ces atomes se lient entre eux selon des polyèdres de formes pentagonale et hexagonale qui s'agencent ensemble selon une structure sphérique, celle d'un fullerène. Cette topologie structurale est en accord avec la relation d'Euler dite « règle des 12 pentagones ». En effet, ce théorème de 1752 indique que pour recouvrir une sphère par des polyèdres fermés, il faut 12

faces pentagonales et un nombre quelconque de faces hexagonales. Le premier fullerène découvert, et donc le plus connu, est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones à partir de 60 atomes de carbone. Dans ce manuscrit, nous utiliserons la notation $C_{60}$ mais son code IUPAC est ($C_{60}$-$I_h$)[5,6]fullerène et est aussi nommé buckminsterfullerène. Dans cette thèse, les études utilisant les fullerènes seront d'ailleurs effectuées avec le $C_{60}$ ou avec des dérivés.

### 2.2.1 La découverte

Nous avons déjà vu précédemment, dans la partie 1.1, que le carbone est produit en masse par nucléosynthèse dans le cœur des étoiles, par fusion de trois noyaux d'hélium. Dans les années 1980, des structures carbonées de type $C_n$, avec n étant le nombre d'atomes dans la structure, ont été observées par spectroscopie des nuages de gaz de ces étoiles[86]. L'objectif pour les scientifiques, durant cette période, était de recréer ces entités carbonées en laboratoire. C'est en 1985 que les conditions ont été trouvées par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley[87,88], en vaporisant une cible en graphite par laser dans une enceinte remplie d'hélium. Les quantités synthétisées étaient trop faibles pour faire des caractérisations très poussées mais ils ont quand même pu faire de la spectrométrie de masse. Le spectre obtenu (figure 2-6(a)) a permis de montrer qu'ils avaient bien une structure $C_n$ grâce au pic intense à 720 m/z dont la valeur est divisible par la masse atomique du carbone, leur permettant d'en déduire la formule de ce fullerène : le $C_{60}$. Une hypothèse sur la structure a alors été faite, l'imaginant comme un icosaèdre tronqué (figure 2-6(b)). Elle a été inspirée d'une part par le ballon de football et d'autre part par la biosphère construite en 1967 à Montréal par l'architecte Buckminster Fuller. Dans les années 1990, deux équipes ont mis au point de nouvelles expériences permettant de synthétiser beaucoup plus de produit, ce qui a permis de mieux caractériser le fullerène $C_{60}$[89,90] (figure 2-6(c)). C'est en 1996 que les premiers travaux sur cette structure par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley ont été récompensés par un prix Nobel.

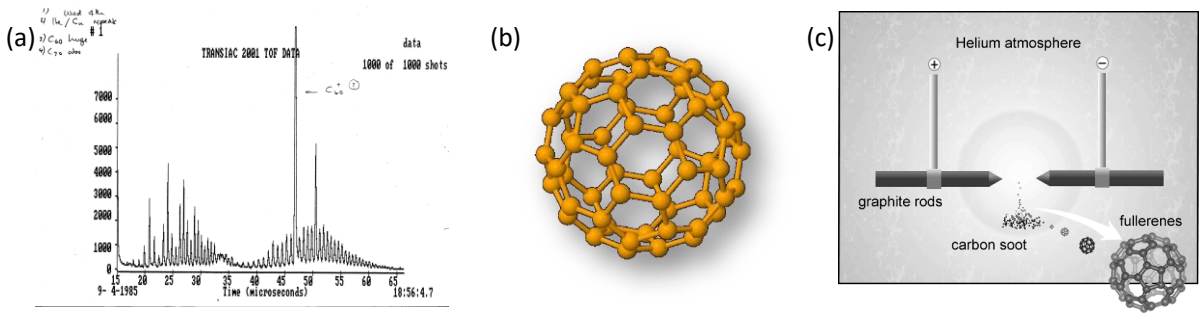



*Figure 2-6 : (a) Spectre de masse correspondant à la découverte du $C_{60}$ d'après H. Kroto[91]. (b) Structure de la molécule de fullerène $C_{60}$. (c) Schéma de la synthèse des fullerènes $C_{60}$ d'après Hou et al.[92].*

Très récemment, la théorie de H. Kroto qui disait que les fullerènes correspondaient à des bandes de spectres interstellaires a été confirmée par l'équipe de J. P. Maier. Ils ont montré que la molécule $C_{60}^{+}$ correspond à deux bandes interstellaires à 9.632 Å et 9.577 Å[93].

### 2.2.2 Structures et organisations

Dans le fullerène $C_{60}$, il y a deux distances carbone–carbone différentes de 1.45 Å et 1.39 Å. Ainsi, l'état d'hybridation moyen des atomes de carbone se trouve entre $sp^2$ et $sp^3$ car la courbure de la structure rend la délocalisation des électrons π plus difficile ce qui va entraîner une certaine réactivité de la structure qui n'empêche pas le $C_{60}$ d'être une molécule stable. En ce qui concerne la structure électronique du fullerène, dont le gap est de 1.6 eV, il y a souvent des défauts intrinsèques associés à l'atome d'oxygène. Un niveau d'énergie proche de la bande de conduction va alors être créé avec une énergie d'activation très faible, entre 0.1 et 0.3 eV. Typiquement, la plupart des fullerènes sont des semi-conducteurs de type n et donc donneurs d'électrons[94].

À température ambiante, comme le montre la figure 2-7(a), le fullerène $C_{60}$ cristallise spontanément avec d'autres fullerènes *via* des interactions de Van der Walls et selon une organisation cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est de 14.15 Å[95]. Cette structure est très stable car l'énergie requise pour extirper un $C_{60}$ du réseau cristallin est de 1.7 eV[96]. Il est possible de connecter entre eux deux fullerènes voisins grâce à deux liaisons σ (figure 2-7 (b)), sous certaines conditions de température et de pression, pour former une chaîne polymère par cycloaddition [2,2][97,98].

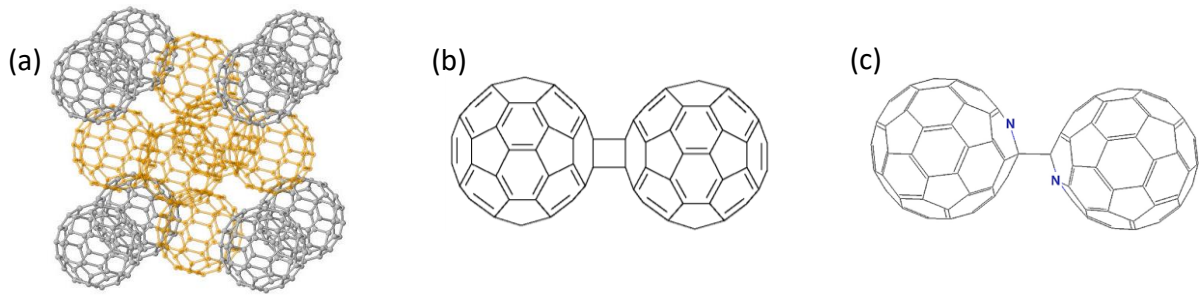



*Figure 2-7 : (a) Représentation de la structure du cristal constitué de fullerènes $C_{60}$ selon le réseau cubique à faces centrées. (b) Représentation de la structure d'une chaîne de fullerènes $C_{60}$ par cycloaddition [2,2], d'après Segura et al.[97]. (c) Représentation de la structure du dimère d'azafullerènes $(C_{59}N)_2$, d'après Erbahar et al.[99].*

D'autre part, la modification chimique du fullerène est possible par fonctionnalisation ou par substitution chimique d'un atome, permettant notamment la création d'hétérofullerènes. En

effet, un atome de carbone peut être substitué par un autre atome ce qui va former une structure ayant pour formule brute $C_{59}X$, X étant un autre élément chimique que le carbone. Prenons par exemple la substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote qui possède cinq électrons de valence et qui peut donc faire trois liaisons σ avec les atomes de carbone voisins. Un de ces derniers avait mis en jeu, avec le carbone qui a été substitué, une liaison π grâce à son quatrième électron de valence qui sera donc, par finalité, très localisé sur l'atome de carbone en question, augmentant fortement sa réactivité. Ainsi, comme le montre la figure 2-7(c), deux molécules $C_{59}N$ se lient spontanément l'une à l'autre pour former un dimère $(C_{59}N)_2$[99–102], qui sera beaucoup étudié durant cette thèse.

Les fullerènes constituent une grande famille de composés. Le plus petit est le $C_{20}$, qui a la forme d'un dodécaèdre[103] et qui n'existe que sous forme hydrogénée $C_{20}H_{20}$[104,105] tandis que le plus grand est le $C_{720}$[106]. Entre ces deux extrêmes, il existe beaucoup d'autres fullerènes de la forme $C_n$, n étant un nombre pair. Il y a, par exemple, les structures $C_{28}$, $C_{60}$, $C_{70}$, $C_{100}$, $C_{320}$ (figure 2-8) qui sont plus ou moins stables comparées au fullerène $C_{60}$. Beaucoup d'études ont été réalisées sur des petits et grands fullerènes dans la littérature[88,107–109]. Durant cette thèse, une collaboration a été réalisée pour faire une étude *ab-initio* des spectres de vibrations infrarouges pour les fullerènes de taille inférieure à $C_{60}$, neutres et chargés[110]. Le mécanisme de croissance de ce type de structure a été expliqué en 2012[111].

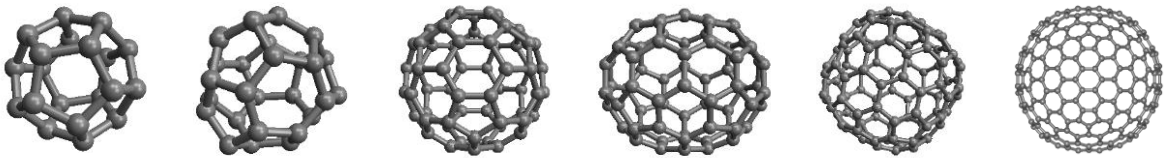



*Figure 2-8 : Représentations des fullerènes $C_{20}$, $C_{28}$, $C_{60}$, $C_{70}$, $C_{100}$ et $C_{320}$ calculés par DFT-LDA lors du stage de T. Bouteraon[112].*

### 2.2.3 Fullerènes endohédraux

Du fait que la structure des fullerènes forme une cage, les chercheurs ont eu très tôt l'idée de placer des atomes ou des clusters à l'intérieur pour étudier comment ceux-ci modifiaient les propriétés de la molécule initiale. Les structures obtenues sont des fullerènes endohédraux de formule générique $M@C_n$, M étant le complexe introduit et n un nombre pair d'atomes de carbone correspondant à la taille du fullerène utilisé. Ce domaine d'étude a pris de l'ampleur ces dernières années car beaucoup d'atomes et de clusters ont été insérés dans des fullerènes

de toutes tailles. En effet, l'idée d'insérer des cations ou des métaux dans un fullerène donne l'opportunité de fournir au système des électrons et donc de remplir les bandes électroniques. C'est pourquoi, le fullerène qui était semi-conducteur peut alors devenir métallique[113] voir supraconducteur[114]. Voici des exemples d'études qu'il est possible de trouver dans la littérature avec : du lithium pour $Li@C_{60}$[115] (figure 2-9(a)), du gadolinium pour $Gd@C_{60}$[116], avec M = titane, zirconium et uranium pour $M@C_{28}$ (figure 2-9(b)), ou encore du sodium pour $Na@C_{60}$[117]. Durant la thèse, des études portant sur l'insertion de fer et de clusters FeCl, $FeCl_2$ dans un fullerène $C_{60}$, pour donner respectivement $Fe@C_{60}$, $FeCl@C_{60}$ (figure 2-9(c)) et $FeCl_2@C_{60}$[118,119], ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Takashi Uchida de Toyo University au Japon. J'ai notamment été leur rendre visite à trois reprises pour avancer ces travaux qui vont aboutir à l'écriture de deux articles. Pour de plus amples informations sur les fullerènes endohédraux, de très bonne revues ont été publiées dans la littérature[120,121].

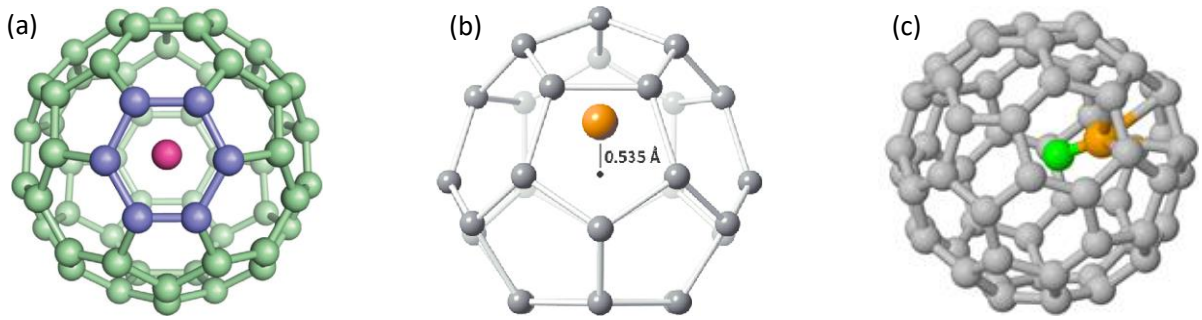



*Figure 2-9 : Représentations des structures des fullerènes endohédraux (a) $Li@C_{60}$ d'après Aoyagi et al.[115], (b) $Ti@Td\text{-}C_{28}$ d'après Dunk et al.[122] et (c) $FeCl@C_{60}$.*

### 2.2.4 Les applications des fullerènes

Suite au développement de nouvelles méthodes de production à grande échelle, il est aujourd'hui possible de produire des fullerènes en quantité pour les utiliser dans des dispositifs expérimentaux. Une percée commerciale n'est pas encore clairement visible, mais de nombreux domaines suscitent l'intérêt d'utiliser les fullerènes (figure 2-10). Parmi eux, la médecine est un pôle très important[123,124], plus particulièrement pour l'utilisation de fullerènes comme agents de contraste pour l'imagerie par résonnance magnétique avec les structures $Sc_3N@C_{80}$ ou $Gd_3N@C_{80}$[116,125,126], ou encore pour la lutte contre le cancer[127]. Par ailleurs, l'utilisation des fullerènes pour l'électronique est en forte croissance grâce aux structures de type « peapod » correspondant à l'insertion de fullerènes à l'intérieur de nanotubes de carbone[128]. Les applications visées sont par exemple les transistors[129] mais aussi l'obtention de cristaux photoniques[130]. Les fullerènes sont aussi utilisés pour les cellules

solaires organiques[131]. Dans cette thèse, les principaux intérêts du $C_{60}$ sont sa capacité à être un bon accepteur d'électron et sa capacité à former des interactions π-π (chapitres 3 et 4).

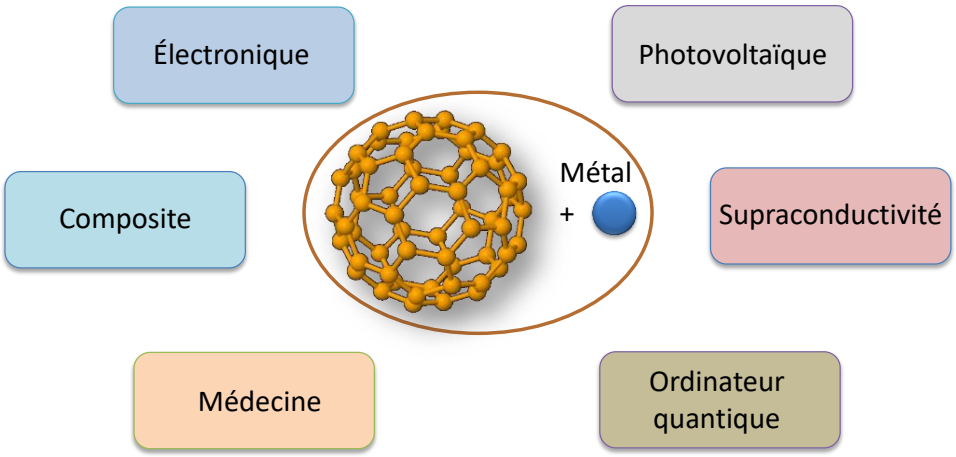



*Figure 2-10 : Schéma représentant les domaines de recherche et d'applications des fullerènes et des fullerènes endohédraux.*

## 2.3 Les nanotubes de carbone

### 2.3.1 La découverte

La première véritable observation par microscopie électronique en transmission (MET) de nanotubes de carbone (CNT : CarbonNanoTube) a été réalisée en 1952 par Radushkevitch[132], puis en 1976 par Oberlin[133] avec l'observation de nanotubes mono-parois (SWNT : Single Wall NanoTube). La recherche a ensuite évolué dans les années 1990, et plus particulièrement en 1991, avec l'observation de nanotubes multi-parois (MWNT : Multi Wall NanoTube) (figure 2-11), par Sumio Iijima[134], grâce à des outils de microscopies poussés. Puis en 1993, la découverte quasi-simultanée des nanotubes mono-parois (figure 2-11) a été faite par S. Iijima[135] d'une part et D. S. Béthune[136] d'autre part.

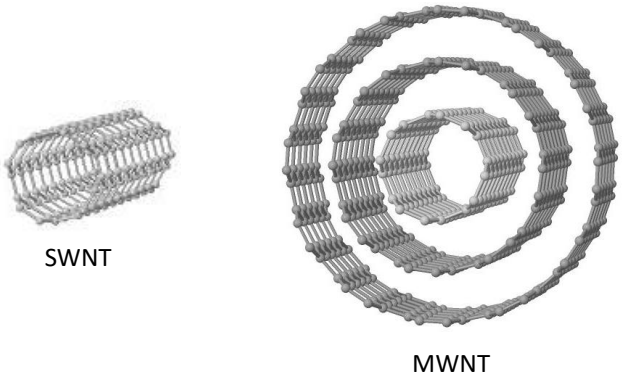



*Figure 2-11 : Représentations des structures des tubes mono-parois (SWNT) et multi-parois (MWNT).*

En effet, ces découvertes ont été poussées par deux industriels tels que NEC pour S. Iijima et IBM pour D. S. Bethune, ce qui montre bien le fort intérêt pour les applications industrielles de ces structures. De plus, les années 1990 correspondent au début de l'air du « nano » pour la communauté scientifique mondiale. Un très bon article concernant la question de la découverte des nanotubes de carbone a été publié en 2006 par Marc Monthioux[137].

### 2.3.2 Structures et propriétés

Les nanotubes de carbone peuvent être vus comme l'enroulement d'un feuillet de graphène pour former un tube. La figure 2-12 montre la configuration structurale d'un nanotube de carbone en fonction des différents enroulements possibles formant ce que l'on appelle la chiralité d'un tube.

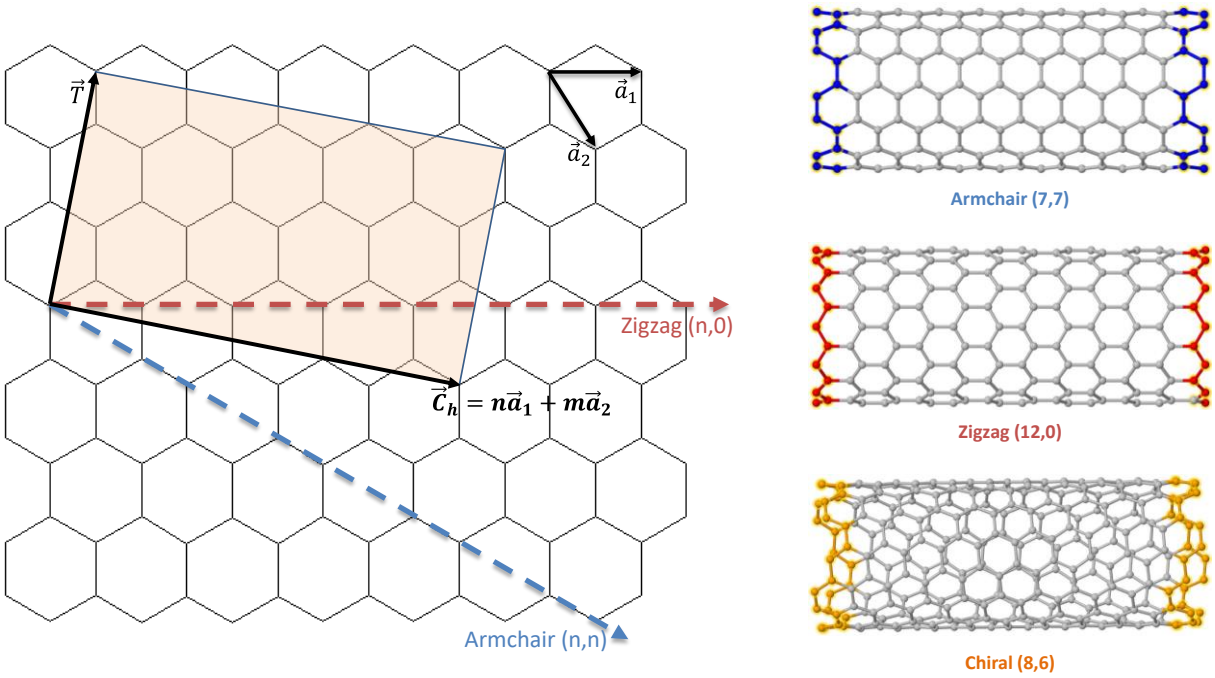



*Figure 2-12 : Schéma représentant les différentes possibilités d'enroulement des nanotubes de carbone à partir d'un feuillet de graphène pour former des nanotubes dits « armchair », « zigzag » et « chiral ». Exemples des structures d'un nanotube de carbone pour chaque configuration : « armchair » en bleu, « zigzag » en rouge et « chiral » en orange.*

Notons que les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les deux vecteurs directeurs du réseau hexagonal du feuillet de graphène. Le vecteur $\vec{C}_h$, quant à lui, correspond au vecteur de chiralité, c'est-à-dire l'axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur est déterminé selon l'équation $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, où $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs primitifs de la cellule élémentaire, où $n$ et $m$ sont les paramètres définissant la chiralité du nanotube. L'enroulement du feuillet est défini par la connexion des deux extrémités du vecteur de

chiralité. Le vecteur $\vec{T}$ est, quant à lui, orienté selon l'axe du tube et son module correspond à la plus petite maille de répétition. Dans le cas où $n = m$, le vecteur $\vec{C_h}$ donne la direction d'un nanotube dit « armchair » (figure 2-12 en bleu). Pour $m = 0 \neq n$, le vecteur $\vec{C_h}$ donne la direction d'un nanotube dit « zigzag » (figure 2-12 en rouge). Enfin, dans tous les autres cas le nanotube sera dit « chiral » (figure 2-12 en orange). Ces caractéristiques correspondent à la forme des bords aux extrémités des nanotubes de carbone.

Comme nous avons pu le voir précédemment sur la figure 2-11, les nanotubes de carbone peuvent être SWNT ou MWNT. Le diamètre des tubes peut varier entre 3 et 20 Å[138,139] pour un SWNT et entre 20 et 250 Å[139] pour un MWNT. Ils peuvent être ouvert ou bien fermé grâce à l'introduction de défauts de courbure avec des pentagones qui vont former un « capuchon » de type fullerène. De plus, l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un tube permet le passage d'un matériau 2D à un matériau 1D, ce qui modifie les propriétés quantiques.

La chiralité d'un SWNT est très importante pour ces propriétés électriques, puisqu'en effet dans le cas d'une chiralité dite « armchair » ($n = m$), le nanotube est métallique c'est-à-dire que les orbitales $p_z$ ont un très bon recouvrement entre elles. Par contre, dans les cas où la structure est dite « chirale » ou « zigzag », le nanotube peut être semi-métallique ou semi-conducteur. Cette variation de la propriété selon la chiralité est une limite courante pour l'utilisation des nanotubes de carbone dans une application telle que l'électronique car pour un même échantillon, il est impossible d'obtenir des propriétés homogènes. Au sein des nanotubes de carbone, le comportement des électrons est de type balistique de la même manière que le graphène. En théorie, le SWNT métallique peut avoir une densité de courant de $4 \times 10^9$ A/cm$^2$, ce qui est 1000 fois supérieur au cuivre.

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont aussi très intéressantes. En effet, ils possèdent une très haute résistance à la traction selon l'axe du tube avec un module d'Young d'environ 1 TPa[140] alors que perpendiculairement à ce même axe, les nanotubes sont très flexibles et peuvent être déformés facilement avec un allongement théorique à la rupture de 18 % pour un nanotube sans défaut.

Outre les propriétés décrites ci-dessus, les nanotubes de carbone possèdent aussi un faible coefficient de dilatation thermique, une forte conductivité thermique[141], un facteur de forme

élevé, donc une forte anisotropie, et une très faible densité en comparaison de celle du cuivre ou de l'aluminium. Toutes ces propriétés font que les nanotubes de carbone sont des matériaux très intéressants pour des applications potentielles que l'on décrira dans le paragraphe 2.3.4.

### 2.3.3 Synthèse expérimentale

La synthèse des nanotubes de carbone peut se faire selon plusieurs méthodes. En effet, contrairement aux fullerènes, toutes les méthodes présentées ci-dessous nécessitent un catalyseur métallique tel que du cobalt, du nickel ou du fer pour permettre la croissance des nanotubes.

- Méthode à haute température

La méthode à haute température consiste à évaporer du graphite afin de former des nanotubes de carbone. Cette méthode est la même que celle utilisée pour former les fullerènes. Il existe deux types de synthèses utilisant l'arc électrique ou l'ablation laser à des températures respectives de 1700 °C et 1200 °C.

Les avantages de ces synthèses sont la possibilité de former des SWNT et aussi d'obtenir des nanotubes ayant une faible concentration de défauts. Par contre, cette méthode ne permet pas, ou peu, le contrôle de longueur des nanotubes formés. En effet, la synthèse induit la formation d'amas qui doivent être dissociés, ce qui ajoute une étape supplémentaire après la synthèse.

- Méthode à basse température

Aujourd'hui, la technique la plus populaire est la synthèse des nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition). Cette synthèse est généralement faite à des températures comprises entre 600 et 900 °C. La croissance des nanotubes est réalisée sur des nanoparticules métalliques qui ont été déposées au préalable sur un substrat. Ensuite, sous un flux de gaz hydrocarboné, le nanotube va se former sur les nanoparticules. Ainsi, en contrôlant la taille de celles-ci, il est possible de contrôler les diamètres des nanotubes synthétisés même s'il restera tout de même une dispersion lors de la synthèse[142–146]. Cette variation du diamètre induit alors des chiralités aléatoires et donc des propriétés électroniques différentes selon les nanotubes. Pour utiliser

ces molécules en optoélectronique, il est très important que les nanotubes possèdent les mêmes propriétés, mais aussi les mêmes diamètres pour certaines applications. Il faut donc une étape supplémentaire afin de séparer les nanotubes en utilisant par exemple de l'ADN[147] ou par gradient de densité[148]. Il y a d'ailleurs plusieurs revues sur le sujet[149,150]. Généralement, il est aussi nécessaire de purifier les nanotubes de carbone car les nanoparticules de métal introduites pour démarrer la croissance mais aussi du carbone amorphe restent le plus souvent accrochés au nanotube.

Toute cette partie traitant la variation du diamètre des nanotubes lors de la synthèse sera un peu plus développée dans le chapitre 5 de ce manuscrit. Dans tous les cas, la production contrôlée de nanotubes en grande quantité et à bas coût reste un défi pour la recherche actuelle. C'est d'ailleurs l'un des principaux objectifs de cette thèse.

### 2.3.4 Applications

Les applications des nanotubes de carbone sont très nombreuses. Tout d'abord, il est possible de modifier leurs propriétés en insérant des molécules à l'intérieur du tube, par exemple des fullerènes $C_{60}$[151] ou encore des cristaux inorganiques du type KI[152] créant ainsi des « nanofils extrêmes » plus souvent connus sous le terme anglais « extreme nanowires ». Il est aussi possible de fonctionnaliser l'extérieur du nanotube par des greffages covalents, avec par exemple des polymères, pour ensuite créer des matériaux plus résistants[153,154] (figure 2-13(a)).

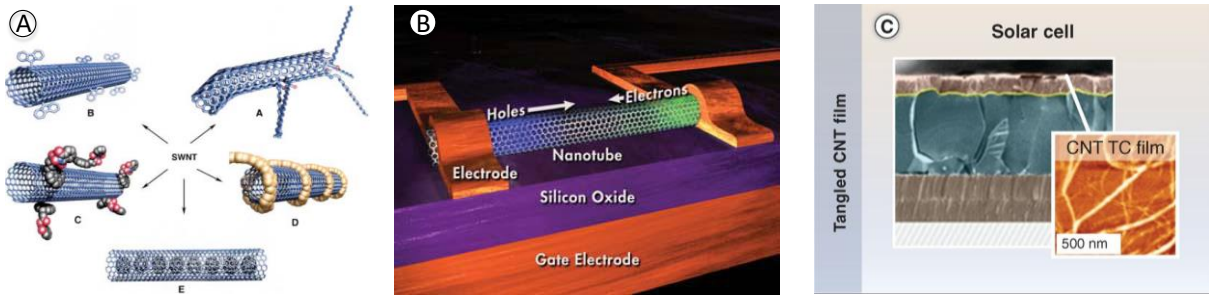



*Figure 2-13 : Exemples d'applications des nanotubes de carbone : (a) par fonctionnalisation chimique externe de diverses molécules ou fonctionnalisation chimique interne de $C_{60}$ d'après Hirsch et al.[153] ; (b) pour la réalisation d'un transistor à effet de champ d'après Misewich et al.[155] ; (c) dans le cadre des cellules solaires d'après De Volder et al.[156].*

Les nanotubes de carbone ont aussi un fort potentiel dans le domaine de l'électronique grâce à leurs propriétés électriques remarquables. Ils ont d'ailleurs été proposés pour la réalisation de transistors à effet de champ utilisés dans les écrans plats[155] (figure 2-13(b)). D'autre part, les nanotubes de carbone sont déjà utilisés dans les batteries, dans les mémoires, dans les

cellules solaires (figure 2-13(c)), comme interface thermique, et même dans le matériel sportif[156] (vélos, raquettes etc.). Notons que pour les domaines cités, le contrôle des propriétés électroniques et optiques des nanotubes est moins critique.

## 2.4 Miniaturisation des matériaux carbonés

Les allotropes de carbones synthétiques que sont le graphène, le fullerène et les nanotubes ne représentent que quelques-unes des structures nanocarbonées découvertes. Ces trois matériaux carbonés sont énormément étudiés pour leurs propriétés remarquables et pour leurs applications potentielles. En 2012, une nomenclature des allotropes synthétiques carbonés[157] a été réalisée pour unifier les termes utilisés dans la littérature. Sur la figure 2-14, les composés à base de graphène sont en rouge, ceux à base de nanotubes de carbone sont en bleu et le fullerène est en orange.

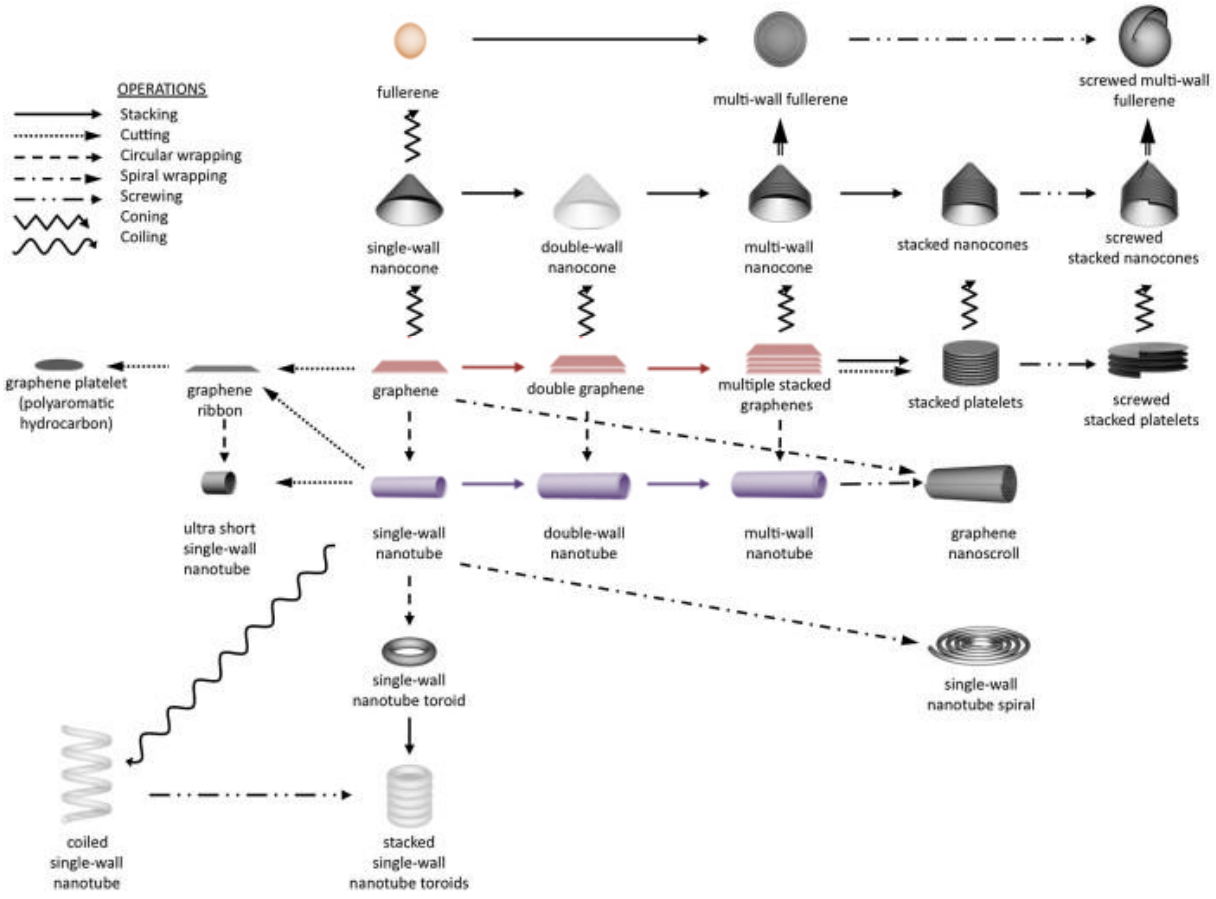



*Figure 2-14 : Nomenclature des matériaux à base d'atomes de carbone hybridés $sp^2$, montrant les relations topologiques entre eux d'après Suarez-Martinez et al.[157].*

A l'heure de la miniaturisation des dispositifs, il est encore nécessaire de réduire la taille des matériaux nanocarbonés. Pour cela, des feuillets de graphène de plus en plus petits sont

étudiés pour former des nanorubans de graphène mais pour lesquels une étude des bords de l'objet devient alors primordiale[158,159]. Notons que la miniaturisation maximale d'un ruban de graphène correspond tout simplement au polyacétylène qui est un polymère composé d'une seule ligne de carbone. En ce qui concerne les nanotubes de carbone, il est possible d'avoir ce que l'on appelle un « ultra short SWNT » dont la taille est inférieure à 10 nm[160]. Il est cependant compliqué d'estimer à quel moment il n'est plus possible d'appeler un objet avec le terme « nano ». Aujourd'hui, la plus petite réduction d'un nanotube de carbone de type « armchair » correspond à un anneau polymérique de poly(p-phénylène) (PPP). Cet anneau est appelé plus spécifiquement CPP. C'est d'ailleurs dans le cadre de l'étude de cette molécule que cette thèse s'inscrit. Nous allons maintenant décrire plus en détail les CPPs et tirer de la littérature les études qui ont déjà pu être réalisées.

## 3 Les cycloparaphénylènes : [n]CPPs

Comme le montre la figure 2-15, un CPP correspond au plus petit segment possible d'un nanotube de carbone de type « armchair » et est composé entre 5 et 18 cycles benzéniques connectés en anneau. Il est aussi possible de le visualiser comme étant un PPP sous forme d'un anneau fermé. Les CPPs sont aussi appelés « nanoanneaux de carbone », plus souvent connus sous le terme anglais « carbon nanorings », dont la notation est [n]CPPs, n étant le nombre de cycles benzéniques au sein de l'anneau.

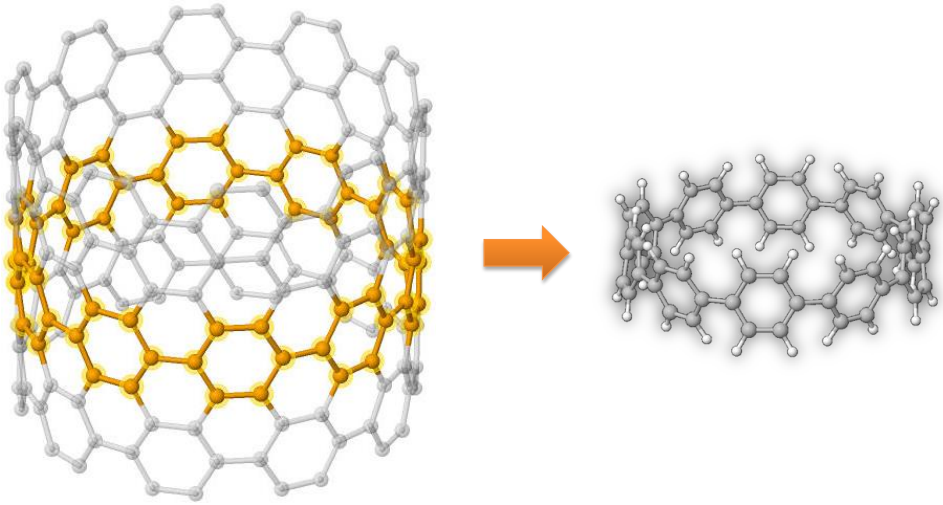


*Figure 2-15 : À gauche, représentation du nanotube de carbone de type « armchair » (10,10) avec en orange la plus petite section possible de ce nanotube et à droite, représentation du CPP correspondant, c'est-à-dire le [10]CPP.*

## 3.1 Découverte des CPPs

Les premiers travaux sur les molécules circulaires possédant un système π radial ont débutés en 1934[161] par la description des deux plus petites molécules, comportant 2 et 3 cycles benzéniques. Cependant, la synthèse de ces molécules était impossible à réaliser, sûrement à cause de la trop grande contrainte stérique impactant les cycles. Il a fallu ensuite attendre environ 60 ans pour voir émerger une avancée significative dans la chimie des CPPs. En 1993, les travaux de Vögtle *et al.*[162] reportent les possibilités de synthèses du [6] et [8]CPP. En effet, la synthèse de ces anneaux paraissait plus plausible car le fait d'augmenter le nombre de cycles pouvait permettre de réduire la contrainte stérique induite sur l'anneau. Néanmoins, aucune des approches expérimentales décrites dans ce papier n'ont donné les résultats escomptés. Dans les année 2000, une étude théorique de Chandrasekhar *et al.*[163] prédit la structure théorique des anneaux [5] et [6]CPP. De plus, cette étude montre que le [5]CPP serait de structure de type « quinoïde » du fait de la localisation des liaisons simples et doubles, alors que le [6]CPP serait de structure de type « benzénoïde » du fait de la délocalisation des électrons π. Cette étude sera cependant réfutée plusieurs années plus tard, une fois que la synthèse expérimentale du [5]CPP aura abouti[164–166]. En effet, 8 ans plus tard, l'équipe de Bertozzi publie les premières conditions expérimentales pour synthétiser des CPPs[167] et plus particulièrement les [9], [12] et [18]CPPs. Depuis, beaucoup d'études sont sorties sur ce thème de recherche et plus particulièrement pour améliorer les conditions de synthèse des CPPs mais aussi pour comprendre les propriétés physiques de ces complexes.

## 3.2 Structures et propriétés

### 3.2.1 Synthèse

La synthèse organique des CPPs a été au cœur des études de recherche entre 2008 et 2014 pour réussir à obtenir des anneaux de différentes tailles pour ensuite les caractériser[168]. À l'heure actuelle, il est possible de synthétiser une gamme de [n]CPPs avec n allant de 5 à 16. Il existe plusieurs façons de synthétiser ces molécules, chaque équipe de recherche travaillant de manière différente pour le faire. Dans ce domaine, trois stratégies de synthèse dominent :

- Stratégie de Jasti et Bertozzi[167] (figure 2-16a) :

Cette synthèse débute par la construction de blocs fonctionnels incurvés incorporant des unités cyclohexa-1,4-diene-3,6-diol (en vert sur la figure 2-16a). Puis ces blocs sont associés

par couplage croisé ou par réduction pour obtenir un précurseur de CPP. Ce dernier est ensuite réduit pour rendre le cyclohexadiene-diol aromatique car cela va augmenter la contrainte dans le précurseur permettant d'obtenir le CPP final.

- Stratégie d'Itami[169] (figure 2-16b) :

Cette synthèse est similaire à la stratégie précédente mais, ici, les blocs fonctionnels incurvés incorporent des unités cyclohexane-1,4-diol (en vert sur la figure 2-16b). Le précurseur de CPP obtenu, une fois les blocs associés, va rendre le cyclohexyl aromatique, ce qui va permettre d'obtenir le CPP final.

- Stratégie de Yamago et Isobe[170] (figure 2-16c) :

Dans cette synthèse, le bloc de base est constitué d'une chaîne linéaire ou courbée de cycles aromatiques. Ces blocs sont ensuite connectés entre eux par la formation d'un complexe de tétraplatinum dans lequel les atomes métalliques permettent la formation d'une géométrie carrée. Pour finir, l'élimination du platine par réduction permet la formation du CPP.

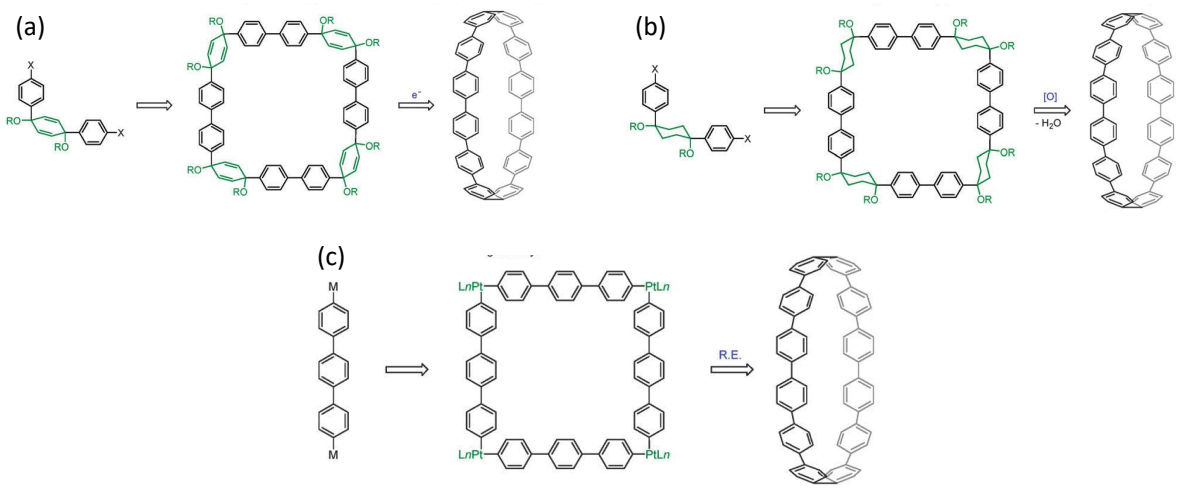



*Figure 2-16 : Méthode de synthèse des CPPs par : (a) Jasti et Bertozzi ; (b) Itami ; (c) Yamago et Isobe d'après Lewis[171].*

### 3.2.2 Structure d'un CPP

Comme nous l'avons expliqué précédemment, un CPP est composé de cycles benzéniques formant un anneau. Ce dernier est régi par un système π conjugué dont l'orientation est radiale et de contrainte élevée[168] (figure 2-17). D'un point de vue structural, nous pourrions supposer au premier coup d'œil que les angles entre les cycles benzéniques, que l'on appelle

angles dièdres, soient de valeur nulle au sein d'un CPP qui aurait, par conséquent, une symétrie de type $C_n$. En réalité, ce n'est pas le cas comme on peut le voir sur la figure 2-17(a).

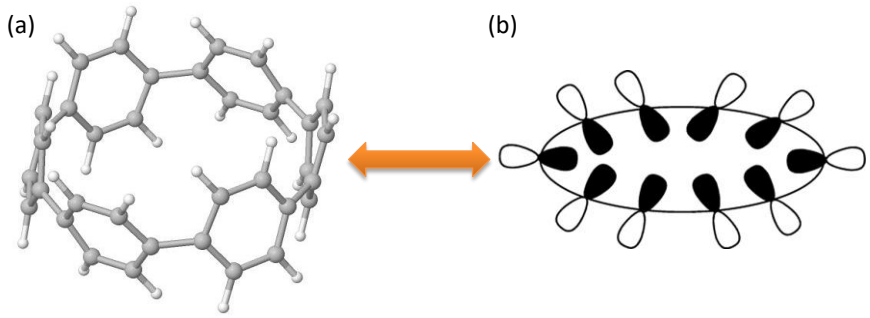



*Figure 2-17 : (a) Représentation d'un [6]CPP. (b) Représentation schématique du système π conjugué orienté radialement d'un CPP d'après Jasti et al.[167].*

Plusieurs études théoriques ont été réalisées sur les angles dièdres de ces anneaux. Par exemple, l'équipe de Segawa a déterminé que pour le [12]CPP, la conformation la plus stable de l'anneau était celle qui alterne les orientations des angles dièdres[172]. Cette même étude a permis de déterminer théoriquement, en utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d), l'énergie de courbure par benzène et le diamètre associé aux anneaux de 6 à 20 cycles benzéniques (figure 2-18(a) et (b)). On peut remarquer que l'énergie de courbure par benzène diminue lorsque que la taille de l'anneau augmente, ce qui indique que la limite de l'énergie de courbure pour un anneau infini [∞]CPP est de zéro. Le diamètre moyen de l'anneau, quant à lui, augmente linéairement lorsque la taille de l'anneau augmente et est en adéquation avec le diamètre du nanotube de carbone correspondant.

Deux autres études théoriques ont été réalisées par Wong[173] puis par Chen[174] qui ont utilisé respectivement les fonctionnelles PBE0/6-31G(d,p) et B3LYP/6-31G* pour modéliser les anneaux de 5 à 20 cycles benzéniques. Ils ont ainsi regardé l'évolution de l'angle dièdre moyen de l'anneau tout en le comparant à l'angle dièdre moyen d'un équivalent PPP. Ce dernier est utilisé comme référence car cela permet d'avoir un juste compromis qui évite l'interaction stérique entre les atomes d'hydrogène tout en maximisant le chevauchement des orbitales π. Ainsi, comme le montre la figure 2-18c, lorsque la taille du CPP diminue, l'angle dièdre moyen de l'anneau devient plus petit pour compenser l'augmentation de l'énergie de courbure[175].

Il a aussi été montré que la structure des anneaux au nombre de cycles impair était beaucoup plus complexe et moins stable que celle des anneaux au nombre de cycles pair. Effectivement, les [n]CPPs au nombre n pair peuvent être subdivisés par unité de deux cycles benzéniques

alternés alors que pour ceux qui ont un nombre n impair, il y aura toujours dans l'anneau une unité hélicoïdale de trois cycles successifs qui s'alterne avec les autres unités de deux cycles, avec des angles dièdres variables. Il est donc possible d'en déduire que les anneaux au nombre n pair ont une symétrie $D_{(n/2)d}$ tandis que les anneaux au nombre n impair sont asymétriques[174].

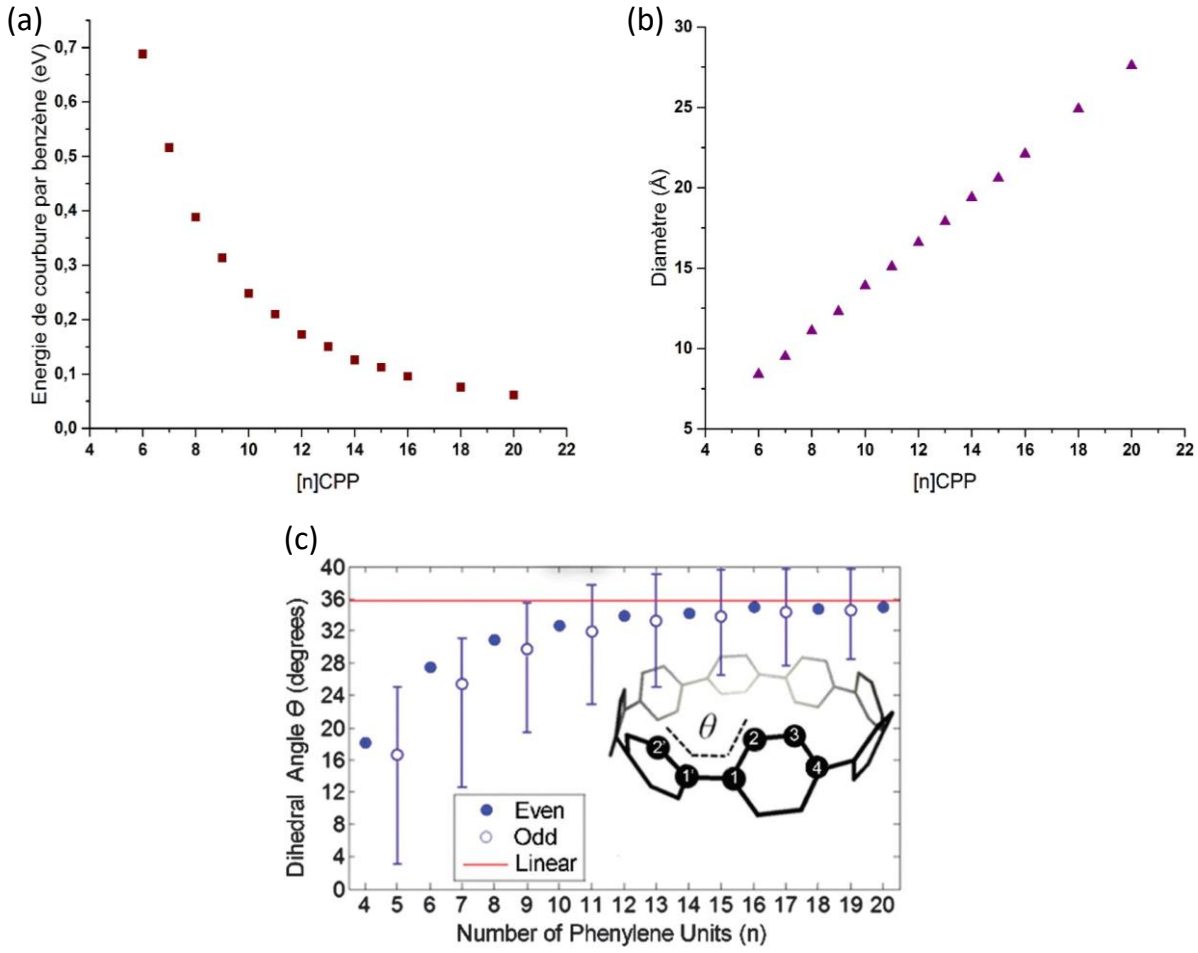



*Figure 2-18 : (a) Évolution de l'énergie de courbure par benzène en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans un CPP d'après Segawa et al.[172]. (b) Évolution du diamètre moyen de l'anneau en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans un CPP d'après Segawa et al.[172]. (c) Évolution de l'angle dièdre moyen de l'anneau en bleu et de l'angle dièdre de la chaîne PPP correspondante en rouge en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans un CPP d'après Chen et al.[174].*

Ces molécules ont été très étudiées individuellement mais il est aussi important de s'intéresser à l'arrangement de ces anneaux lors de la formation de cristaux. La figure 2-19 reportent les différentes structures cristallines des [n]CPPs d'après plusieurs études[166,176–181]. Elles ont d'ailleurs montré que la structure de l'anneau [5]CPP et des anneaux [7] à [12]CPP est de type « herringbone » ou autrement appelé « à chevrons » tandis que la structure de l'anneau [6]CPP diffère avec une structure de type tubulaire.

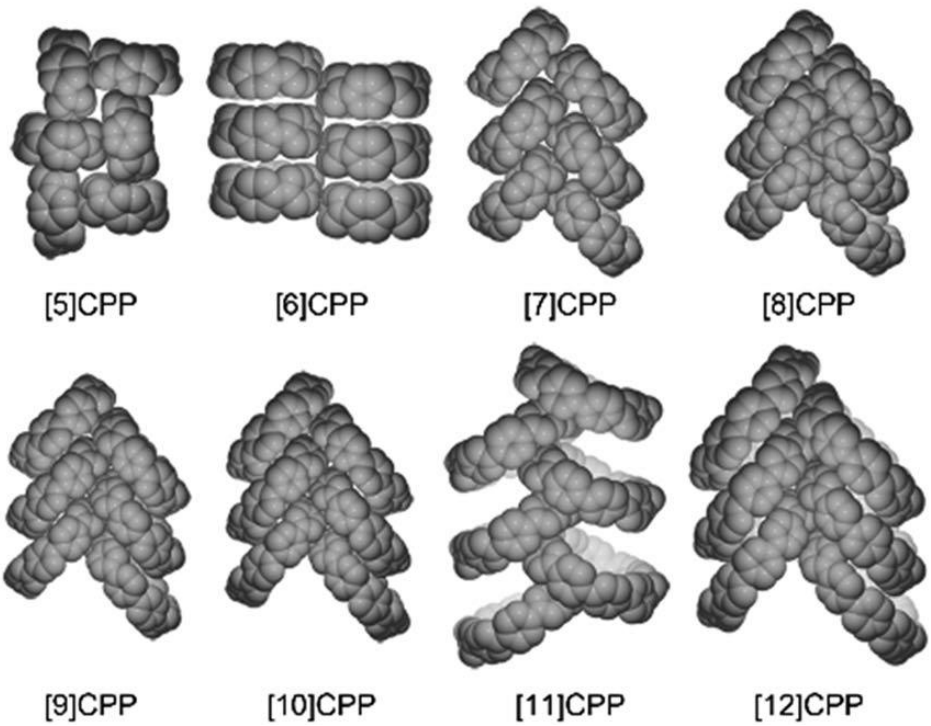



*Figure 2-19 : Visualisations de la structure cristalline des anneaux [5] à [12]CPPs d'après Darzi et al.[177].*

### 3.2.3 Propriétés optiques des CPPs

Les CPPs ont des propriétés optiques variables car par exemple, comme le montre la figure 2-20a, le gap optique de l'anneau augmente en fonction de sa taille[182]. De plus, la distribution spatiale des niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) d'une molécule de CPP est caractéristique car les deux niveaux sont délocalisés sur l'anneau (figure 2-20(b))[172]. La visualisation des niveaux montre aussi la nature « quinoïde » et « benzénoïde » respectivement des niveaux LUMO et HOMO.

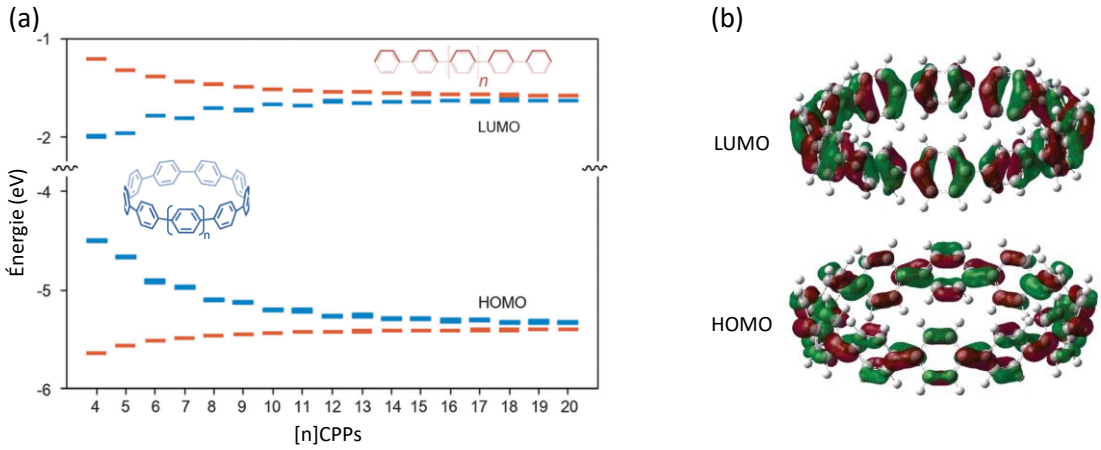



*Figure 2-20 : (a) Evolution des niveaux HOMO/LUMO des CPPs en bleu et des oligo-paraphenylènes en rouge en fonction du nombre n de cycles benzéniques. (b) Représentation de la distribution spatiale des niveaux HOMO et LUMO sur la molécule [12]CPP. La figure a été tirée de Segawa et al.[172].*

Les études spectroscopiques pour déterminer l'absorption et la fluorescence des anneaux en fonction de leur taille ont permis une meilleure compréhension de ces molécules. En effet, l'absorption d'un CPP, dont le maximum est autour de 340 nm, est invariante selon sa taille (figure 2-21(a)). Pourtant, cette absorption expérimentale n'était pas en adéquation avec les calculs des niveaux HOMO/LUMO mais des calculs plus poussés, utilisant la TDDFT, ont montré que la transition HOMO vers LUMO était interdite. C'est pourquoi, l'absorption observée expérimentalement correspond finalement à des transitions du type HOMO-2/HOMO-1 vers LUMO ou bien HOMO vers LUMO+1/LUMO+2[182]. Concernant la fluorescence, les spectres d'émission des CPPs montrent un déplacement de la bande vers les plus hautes longueurs d'ondes lorsque la taille des anneaux diminue[167,170,175,182–184] (figure 2-21(a)et(b)). Ce déplacement peut être expliqué par l'énergie de courbure qui est plus élevée pour les plus petits anneaux[185], ce qui va même induire une extinction totale de la fluorescence pour le [5]CPP[166].

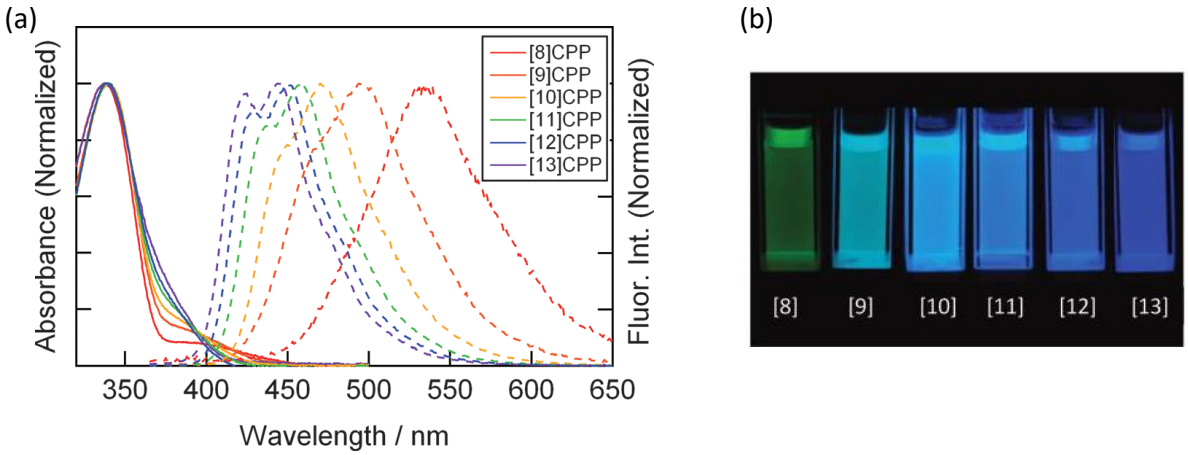



*Figure 2-21 : (a) Spectres d'absorption (en trait plein) et d'émission (en pointillé) des anneaux [8] à [13]CPP, sous irradiation à 350 nm d'après Fujitsuka et al.[184]. (b) Photos de l'émission de fluorescence des anneaux [8] à [13]CPP. La figure a été tirée de Iwamoto et al.[182].*

Pour finir, des études expérimentales de spectroscopie Raman ont été réalisées sur les anneaux [6] à [12]CPP (figure 2-22(a)) et des études théoriques ont été faites pour les anneaux dont la taille est supérieure à [12]CPP[174,186]. Les spectres théoriques ont permis de déterminer qu'il existait deux modes de respiration différents notés RBM et RBM' pour « Radial Breathing Mode ». Le mode RBM, similaire à celui d'un nanotube de carbone, est présent pour les anneaux de 6 à 9 cycles benzéniques puis il disparaît dans les petites longueurs d'ondes. L'autre mode est appelé RBM' car il n'est pas totalement symétrique. Cette différentiation de

mode, non présente dans les CNTs conventionnels, est un effet dû au fait que les liaisons pour le carbone axial et le carbone lié à l'hydrogène sont différentes.

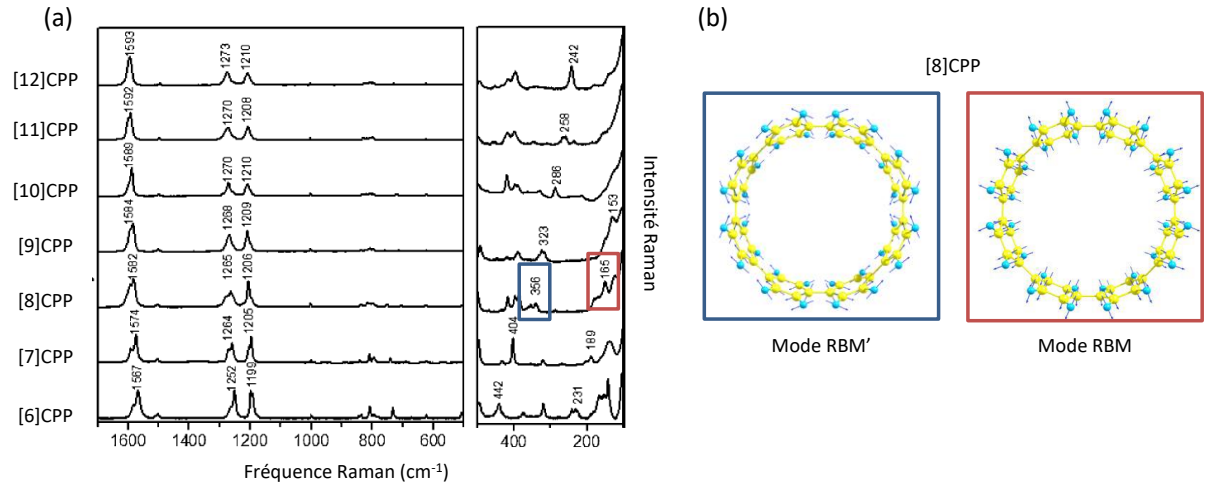



*Figure 2-22 : (a) Spectres Raman des anneaux [6] à [12]CPP à l'état solide, sous une excitation laser de 785 nm. (b) Visualisations théoriques des modes RBM' (à gauche) et RBM (à droite) correspondant à l'anneau [8]CPP respectivement aux fréquences 360 $cm^{-1}$ (en bleu) et 165 $cm^{-1}$ (en rouge). La figure a été tirée de Alvarez et al.*[186].

### 3.2.4 Bilan structural

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser plus particulièrement à quatre tailles d'anneaux différentes, les [8], [9], [10] et [12]CPPs, mais nous nous intéresserons aussi plus brièvement au [6]CPP dans le chapitre 6. Le tableau 2-1 suivant regroupe les principales informations de la littérature concernant les quatre structures [8] à [12]CPPs[167,169,170,177,179,181,182,184,187,188].

Après s'être intéressés à la structure et aux propriétés optiques de ces molécules individuelles, beaucoup d'équipes de recherche ont essayé de modifier chimiquement ces anneaux en les fonctionnalisant avec des atomes ou des groupes fonctionnels pour former des structures dérivées. Une partie de ces études sera intéressante pour la suite du manuscrit car, par exemple, le chapitre 2 de cette thèse traitera la fonctionnalisation des anneaux CPPs par des atomes halogénés.

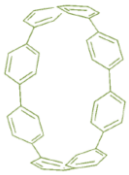
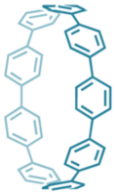
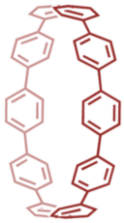
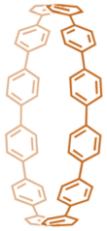
| ***Molécule [n]CPP*** | **[8]CPP** | **[9]CPP** | **[10]CPP** | **[12]CPP** |
|---|---|---|---|---|
| *Année de synthèse* | 2009 | 2008 | 2011 | 2008 |
| *Structure* |  |  |  |  |
| *Énergie courbure* | 0.39 eV/benzène | 0.31 eV/benzène | 0.25 eV/benzène | 0.17 eV/benzène |
| *Angle dièdre* | ≈ 31° | ≈ 29° | ≈ 33° | ≈ 35° |
| *Diamètre* | 11.1 Å | 12.3 Å | 13.9 Å | 16.6 Å |
| *Gap électronique* | 3.4 eV | 3.41 eV | 3.53 eV | 3.63 eV |
| *$^1$H NMR* *Température ambiant* | 7.48 ppm | 7.52 ppm | 7.56 ppm | 7.61 ppm |
| *Oxydation* *E(V) vs $F_c/F_c$+* | 0.59 V | 0.7 V | 0.74 V | 0.83 V |
| *Absorption* | 340 nm | 340 nm | 340 nm | 337 nm |
| *Fluorescence* | 540 nm | 494 nm | 470 nm | 437-458 nm |
| *Émission* |  |  |  |  |
| *Structure cristalline* |  |  |  |  |
| *Paramètres de maille* | Monoclinique<br>a = 12.9325 Å<br>b = 8.0103 Å<br>c = 19.3676 Å<br>α = γ = 90 °<br>β = 105.363 ° | Orthorhombique<br>a = 20.9873 Å<br>b = 26.5941 Å<br>c = 8.0799 Å<br>α = γ = 90 °<br>β = 90 ° | Monoclinique<br>a = 15.9075 Å<br>b = 8.1405 Å<br>c = 20.7418 Å<br>α = γ = 90 °<br>β = 108.655 ° | Monoclinique<br>a = 18.5827 Å<br>b = 8.1878 Å<br>c = 23.6701 Å<br>α = γ = 90 °<br>β = 106.157 ° |

*Tableau 2-1 : Informations structurales et les principales propriétés des CPPs de taille [8], [9], [10] et [12].*

## 3.3 Fonctionnalisation des CPPs et molécules dérivées

Les CPPs peuvent être modifiés chimiquement afin de changer les propriétés intrinsèques à la molécule mais il est aussi possible de former des dérivés de molécules circulaires carbonées étendues, à partir des molécules précédemment étudiées.

### 3.3.1 Hétéro-CPPs

La première étude de fonctionnalisation, complètement théorique, de la substitution de deux atomes de carbone par deux atomes d'azote dans chaque cycle benzénique de l'anneau CPP, a été faite pour étudier toutes les configurations possibles, pour les anneaux de toutes tailles[189]. Cette étude a permis de voir l'évolution de l'énergie de courbure par benzène lors de la substitution atomique pour ensuite prédire les synthèses les plus réalistes expérimentalement. À la suite de cette étude, il a été reporté dans la littérature par Matsui *et al.*[190] la synthèse d'anneaux contenant de l'azote. En effet, l'ajout de pyridine dans la synthèse des CPPs a montré qu'il était possible de synthétiser la molécule cyclo[14]paraphenylène[4]2.5-pyridylidène que l'on notera [14.4]CPPy (figure 2-23(a)). Elle est similaire au [18]CPP mais contenant quatre atomes d'azote. Cette molécule individuelle présente des propriétés d'absorption et d'émission dans le dichlorométhane, similaires à celles du [18]CPP. Toutefois, en présence d'une espèce chimique acide, ici l'acide chlorhydrique, l'émission de la molécule [14.4]CPPy change complètement (figure 2-23(b)).

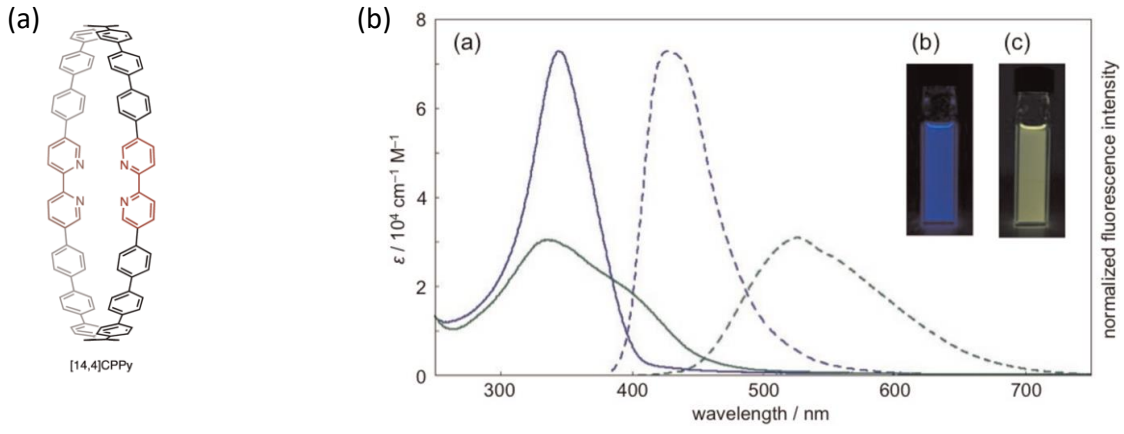



*Figure 2-23 : (a) Représentation de la molécule [14.4]CPPy. (b) a-Spectre d'absorption (trait plein) et d'émission (pointillé) de la molécule [14.4]CPPy dans le dichlorométhane en bleu et après ajout d'HCl en vert. b-Photo de l'émission du [14.4]CPPy dans le dichlorométhane c- Photo de l'émission de la molécule [14.4]CPPy dans le dichlorométhane. La figure est tirée de Matsui et al.[190].*

D'autre part, il est aussi possible de substituer les atomes d'hydrogène des CPPs par des halogènes pour rendre l'anneau réactif ce qui permettrait de fonctionnaliser ensuite une plus

grande molécule sur l'anneau. Comme nous l'avons dit précédemment, le chapitre suivant sera consacré en grande partie à ce type de fonctionnalisation. Ainsi, les travaux de Xia[191] et de Ishii[192] présentent la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de brome sur un anneau [8]CPP (figure2-24(a)) et par un atome de chlore sur un anneau [10]CPP (figure 2-24(b)) respectivement. Dans les deux cas, la substitution a permis la connexion de ce CPP fonctionnalisé avec un autre CPP de même taille. En effet, dans les travaux de Xia, un phénylène a été introduit en plus pour faire la connexion entre les deux anneaux tandis que dans les travaux de Ishii, le second anneau introduit était aussi un chloro[10]CPP.

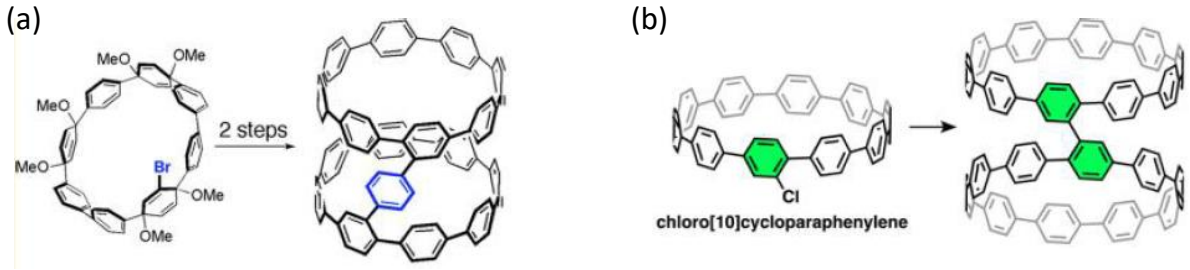



*Figure 2-24 : (a) Représentations du [8]CPP et de son dimère associé après bromination d'après Xia et al.[191]. (b) Représentations du chloro[10]CPP et de son dimère associé d'après Ishii et al.[192].*

Plus récemment, une étude a montré la possibilité de fonctionnaliser un cycle benzénique des anneaux [9]CPP et [12]CPP avec la molécule $M(CO)_3$ greffée au centre du cycle, M étant du tricarbonyle de chrome, de tungstène ou de molybdène[193].

### 3.3.2 Fonctionnalisation des [n]CPPs

Dans la partie précédente les anneaux étaient modifiés par la substitution d'un atome alors que pour les cas présentés ici les anneaux ont été modifiés pour former des molécules circulaires carbonées étendues par ajout de groupements carbonés.

La fonctionnalisation par des groupements phényle est beaucoup étudiée dans la littérature et plus particulièrement la substitution de groupements tétraphényle sur des [n]CPPs. La première étude faite par Jasti présente la synthèse d'un [12]CPP substitué par un groupement tétraphényle[194] (figure 2-25(a)). Puis, Nishiuchi a synthétisé un [9]CPP[195], mais aussi des anneaux plus grands[196], substitué par trois groupements tétraphényles (figure 2-25(b)). Enfin, notre collaborateur H. Wegner a décrit la synthèse d'une molécule dérivée de l'anneau [8]CPP[197] (figure2-25(c)). Cette publication sera décrite plus en détail dans le chapitre 5.

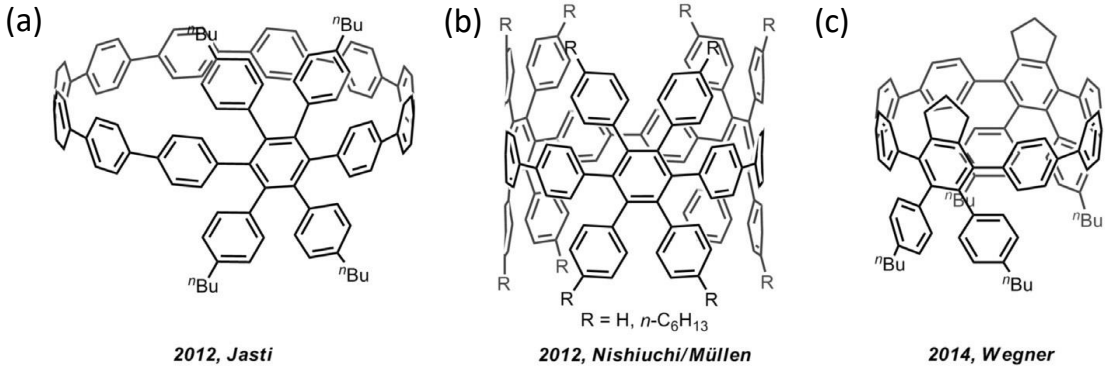



*Figure 2-25 : (a) Représentation du [12]CPP substitué par un tétraphényle. (b) Représentation du [9]CPP substitué par trois tétraphényle. (c) Représentation d'un dérivé du [8]CPP. Cette figure est tirée de Segawa et al.[198].*

D'autres études ont porté sur la synthèse d'anneaux carbonés avec un système π conjugué étendu. Tout d'abord, en 2012, Itami présente la synthèse de l'anneau [9]cyclo-1,4-naphthylène[199], représenté en orange sur la figure 2-26. Cette molécule sera notamment étudiée dans le chapitre 6 de ce manuscrit. Dans la même idée, l'équipe de Swager a synthétisé un anneau, représenté en bleu sur la figure 2-26, contenant quatre unités de 1,1'-binaphtalène chacune d'entre elles étant séparées par un cycle benzénique[200]. Enfin d'autres synthèses ont été réalisées entre 2011 et 2014[201–203] et sont représentées en noir sur la figure 2-26.

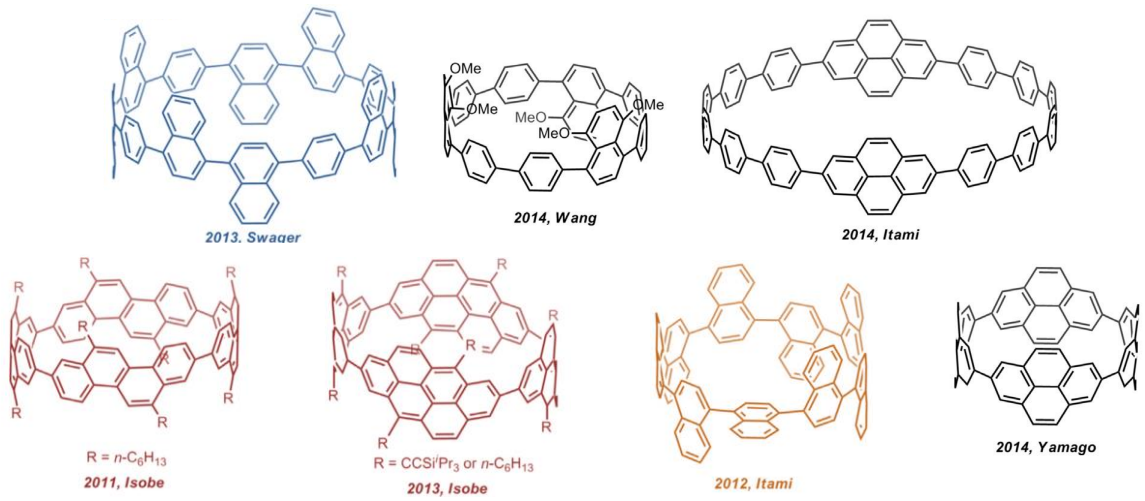



*Figure 2-26 : Représentations des anneaux synthétisés comportant un système π étendu comparé à un [n]CPP classique d'après Segawa et al[198].*

Il a été vu au début de la partie 3 de ce chapitre qu'un anneau [n]CPP correspond à la plus petite cellule d'un nanotube de carbone de type « armchair ». Il est maintenant aussi possible de synthétiser des anneaux correspondant à la plus petite cellule des nanotubes de type

« chiral » et « hélicoïdale ». Ces anneaux peuvent aussi être fonctionnalisés afin d'avoir un système π conjugué étendu. Des exemples sont représentés en rouge sur la figure 2-26[204–206].

L'intérêt de cette gamme d'anneaux au système π conjugué étendu est de pouvoir l'utiliser comme gamme de précurseurs pour faire croître des CNTs tout en contrôlant la chiralité et le diamètre de ces derniers[195,207–209]. Cette perspective d'application est en grande partie la raison pour laquelle la synthèse de ce type de molécules a énormément évolué depuis une dizaine d'années[198,210]. Jusqu'ici, une seule étude montre qu'une équipe a essayé de synthétiser des CNTs à partir d'anneaux [9]CPP et [12]CPP non fonctionnalisés en les utilisant comme précurseurs pour obtenir des CNTs par croissance CVD à basse température[211]. Cependant, les résultats de cette étude ont montré qu'il y avait quand même une dispersion de diamètre et de chiralité dans les échantillons[211]. C'est pourquoi, les anneaux fonctionnalisés présentés ci-dessus pourraient servir d'alternatives aux CPPs classiques pour faire croître des CNTs. Ainsi, il reste tout à faire dans ce domaine et nous détaillerons un peu plus cette problématique dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Une autre idée d'utilisation des [n]CPPs serait de faire de la chimie dite « Invité-Hôte » ou plus couramment connu sous le nom anglais « Host-Guest ». Le principe serait de se servir d'un [n]CPP comme une cavité où l'on pourrait introduire une autre molécule et ainsi former un complexe supramoléculaire endohédral.

## 3.4 Interactions entre les [n]CPPs et les fullerènes

Dès 2011, une étude expérimentale a été réalisée permettant l'encapsulation d'un fullerène $C_{60}$ à l'intérieur de l'anneau [10]CPP pour former le plus petit « peapod » existant, noté [10]CPP@$C_{60}$, et que l'on pourrait aussi même nommer « mini peapod » (figure 2-27(a))[187]. Le caractère très exothermique de la complexation du [10]CPP@$C_{60}$ a été modélisé dans cette étude et est de 1.793 eV. D'un point de vue structural, une diminution de l'angle dièdre moyen de l'anneau a été observée après l'insertion du $C_{60}$ dans l'anneau. De plus, la structure de ce complexe montre que le $C_{60}$ occupe entièrement la cavité du [10]CPP. Effectivement, la distance entre le [10]CPP et le $C_{60}$ est de 0.335 nm ce qui coïncide avec les distances inter-feuillets dans le graphite et qui maximise donc les forces de Van der Waals (figure 2-27(b)) et les interactions π-π entre les deux entités.

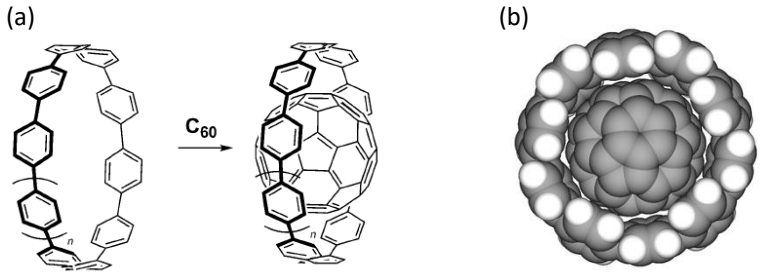



*Figure 2-27 : (a) Schéma représentant l'encapsulation d'un fullerène $C_{60}$ à l'intérieur d'un [10]CPP. (b) Modélisation de l'espace disponible entre les deux molécules du complexe $C_{60}$@[10]CPP. La figure a été tirée de Iwamoto et al.[187].*

La structure du complexe [10]CPP@$C_{60}$ a ensuite été confirmée par Xia[178] grâce à l'étude de la forme cristallisée. La même méthode a été utilisée pour étudier l'encapsulation du fullerène $C_{70}$ dans des anneaux CPPs. Il a été observé que suivant l'orientation de la molécule $C_{70}$, il pouvait y avoir une interaction de ce fullerène avec le [10]CPP et le [11]CPP[212]. La sélectivité d'un [n]CPP imposée par son diamètre permet de choisir les complexes que l'on veut former et donc de purifier ou sélectionner une molécule plutôt qu'une autre. En 2014, Nakanishi décrit par exemple l'utilisation du [11]CPP pour venir extraire les métallofullerènes Gd@$C_{82}$ (figure 2-28)[213]. À la suite de cette étude, Iwamoto décrit une structure similaire avec l'encapsulation d'un La@$C_{82}$ dans le [11]CPP mais pour étudier dans ce cas le phénomène de transfert de charge entre les deux molécules[214].

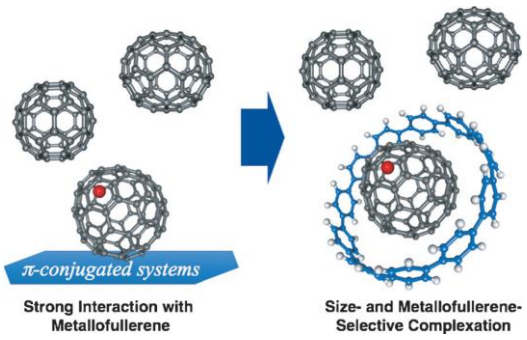



*Figure 2-28 : Schéma décrivant la méthode de purification des métallofullerènes par leur encapsulation dans des [11]CPP d'après Nakanishi et al[213].*

## 3.5 Validation du modèle théorique

La bibliographie présentée ci-dessus fait l'état de l'art d'études théoriques utilisant la modélisation DFT pour simuler les structures et les propriétés des CPPs. Lors de cette thèse, la modélisation DFT-LDA, qui a été détaillée dans le chapitre 1, a été utilisée pour décrire ces

anneaux. La première étude a donc été de regarder si nos modélisations étaient en adéquation avec celles de la littérature.

Pour valider notre modèle théorique, nous avons comparé nos calculs par DFT-LDA des modes de vibration des CPPs avec les modélisations, utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-31G*, ainsi que les valeurs expérimentales de la publication d'Alvarez *et al.*[186]. Il est intéressant d'utiliser les modes de vibration pour valider notre modèle car la méthode utilisée par le logiciel AIMPRO, que nous utilisons pour nos études, est celle des dérivées secondes de l'énergie par rapport aux positions des atomes. Cette méthode est plus particulièrement basée sur le calcul numérique de la matrice des forces associées aux positions atomiques. La dérivée seconde de l'énergie peut être donc vue comme la dérivée de ces forces. Pour avoir des valeurs des modes de vibration assez précises, et qui correspondent aux valeurs expérimentales, il est nécessaire que la structure de la molécule soit bien dans son état fondamental jusqu'à une tolérance respectable. Lors de nos calculs les tolérances sur l'énergie, sur la position des atomes, sur les boucles auto-cohérentes ont été définies de manière plus précise avec des tolérances de respectivement $10^{-7}$ ua, $10^{-5}$ ua et $10^{-9}$ Ha.

Nous avons donc comparé la valeur RBM obtenue par nos calculs par rapport aux valeurs expérimentale et théorique de la littérature en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans l'anneau [n]CPP (figure 2-29).

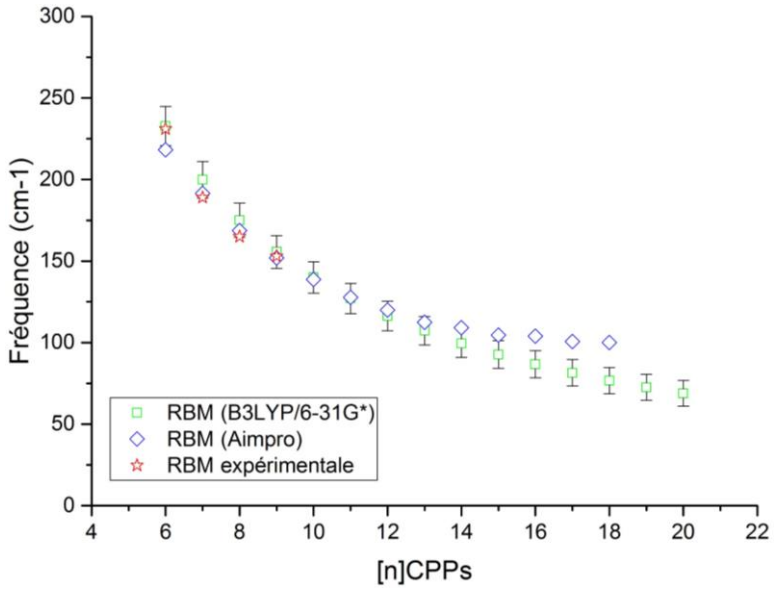



*Figure 2-29 : Comparaison des valeurs RBM théoriques calculées par la méthode DFT–B3LYP/6-31G* (carré vert) et des valeurs expérimentales (étoile rouge) d'après Alvarez et al.[186] avec les valeurs RBM théoriques calculés par la méthode DFT-LDA du logiciel AIMPRO (losange bleu) en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans l'anneau [n]CPP.*

On remarque ici que nos modélisations, par la méthode DFT-LDA du logiciel AIMPRO, sont plutôt en accord avec la littérature pour les CPPs avec un nombre de cycles compris entre 6 et 14 alors qu'il y a ensuite une légère divergence pour les anneaux ayant un nombre de cycles supérieur à 14. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'il est plus difficile de modéliser de grands anneaux car leur énergie de courbure par benzène est plus faible. Il y a donc plus de degrés de liberté sur les cycles benzéniques ce qui favorisera la formation de différentes structures. Pour les études présentées dans ce manuscrit, ces observations ne sont pas dérangeantes car elles seront exclusivement faites à partir d'anneaux ayant un nombre de cycles compris entre 6 et 12, ce qui valide donc notre modèle théorique.

# 4 Conclusions

Ce chapitre bibliographique a été l'occasion de présenter les différentes avancées sur le thème des nanocarbones et plus particulièrement les allotropes synthétiques de carbone que sont le graphène, le fullerène et les CNTs mais aussi de présenter la molécule CPP qui est au cœur de ce projet de thèse.

La première partie a été consacrée aux différentes structures du carbone en raison de ses trois états d'hybridation possibles. Ces structures sont fondamentales pour comprendre les propriétés exceptionnelles dont disposent les matériaux carbonés synthétiques. La deuxième partie de ce chapitre a ensuite permis de détailler les découvertes, les structures et les propriétés de ces matériaux qui peuvent être utilisés dans différents domaines. Les CNTs, ainsi que les fullerènes, seront étudiés dans cette thèse comme éléments de support ou éléments interagissant avec les CPPs. Ensuite, une très grande partie de ce chapitre était consacrée à l'étude de ces anneaux carbonés. La chimie de synthèse et les propriétés optiques de ces anneaux font d'ailleurs l'objet de nombreuses recherches mais il n'y a jusqu'ici que peu d'études sur les assemblages supramoléculaires à base d'un [n]CPP hormis son association avec le fullerène $C_{60}$ et quelques métallo-fullerènes. Pour finir ce chapitre, la validation de notre modèle théorique était importante afin d'être sûr que les approximations faites durant nos calculs soient suffisamment faibles pour être en totale cohérence avec ce qui a pu être fait précédemment dans la littérature.

Actuellement, la bibliographie sur le sujet des CPPs est relativement faible avec environ 491 papiers entre 2008 et 2017 mais ces molécules font l'objet depuis peu d'un intérêt grandissant

pour les utiliser comme précurseurs lors de la croissance de CNTs par CVD tout en contrôlant leur diamètre.

Le prochain chapitre sera consacré aux premiers résultats de cette thèse et concernera l'étude des changements structuraux des [n]CPPs lors de la fonctionnalisation des bords de l'anneau par des éléments halogénés.

*« C'est le rôle essentiel du professeur d'éveiller la joie de travailler et de connaitre »*

Albert Einstein – Comment je vois le monde

# Chapitre 3

# Simulation des [n]CPPs substitués par des halogènes

Dans ce chapitre, les calculs par DFT sont utilisés pour étudier le rôle de la fonctionnalisation des bords d'un cycloparaphénylène (CPP) composé de six à vingt cycles benzéniques ([6]-[20]CPPs). Les propriétés électroniques et les structures ont été étudiées suivant les différentes fonctionnalisations. Nous avons substitué l'hydrogène par les éléments halogènes suivants : fluor, chlore et brome. Ensuite, les anneaux substitués ont été comparés avec leurs équivalents hydrogénés et leurs polymères linéaires associés. L'halogénation est un moyen de modifier les propriétés optiques et électroniques ainsi que la symétrie d'un système. Cette voie chimique peut aussi permettre de créer des sites actifs pour ensuite envisager une fonctionnalisation ou une modification du système. Nous avons aussi examiné le fullerène $C_{60}$ encapsulé dans un [10]CPP hydrogéné mais aussi avec les différentes terminaisons halogènées. Cette étude avait pour but de regarder l'effet de l'halogénation sur les positions des niveaux électroniques du complexe formé. Toute cette première partie est tirée de la publication Rio *et al*[215]. Suite à ces travaux, une collaboration est née avec l'équipe du professeur Ramesh Jasti de l'université d'Oregon, et plus particulièrement son étudiant Curtis E. Colwell. Cette collaboration a permis l'étude de différentes structures poly-halogénées avec des anneaux de tailles [6] à [14]. Les calculs, présentés dans ce manuscrit, portent plus particulièrement sur des structures plus ou moins riches en chlore. L'influence de la position des atomes de chlore sur la stabilité de l'anneau a été étudiée. Ce sera l'objet de la fin de ce chapitre.

# 1 Mise en contexte

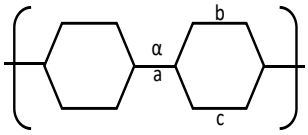
Dans le chapitre précédent intitulé « Cycloparaphénylènes : nouveaux matériaux carbonés », il a été vu que la famille des cycloparaphénylènes est particulièrement intéressante car il s'agit de systèmes de matériaux π-conjugués. Structurellement, les CPPs représentent le plus petit segment des nanotubes de carbone (CNTs) de type « armchair » (n,n). Ils peuvent aussi être vus comme des anneaux finis du polymère conjugué polyparaphénylène (PPP)[172,216]. De plus, les CPPs peuvent être considérés comme l'espèce la plus fine possible dans la famille des nanorubans de graphène de type « armchair ». Des études ont déjà été faites sur la fonctionnalisation aux bords des polymères et des nanorubans de graphène qui sont donc des matériaux analogues aux CPPs. Par exemple, lorsque le PPP est substitué avec du fluor, les espèces poly(tetrafluoro-p-phénylène) ou poly(2,3,5,6-tetrafluoro-1.4-phenylène) peuvent être obtenues. Cette substitution permet d'obtenir des molécules dont le comportement est sensiblement différent à celui du PPP car elles se comportent comme des isolants à température ambiante[217]. De même, la substitution chimique aux bords des nanorubans de graphène a montré des modifications radicales sur leurs propriétés structurelles et électroniques[158,218]. Ainsi, ces précédents résultats nous ont amené à nous poser des questions sur les effets obtenus par variation de l'électronégativité, de la taille des atomes ainsi que sur la disponibilité des orbitales pour la conjugaison entre atomes de carbone. Même si des structures substituées par de l'azote comme les aza-CPPs[189,190,219], ainsi que des anneaux [8]CPP substitués par du souffre ou d'autres radicaux[197] ont été étudiés, il n'y a pas à notre connaissance d'études systématiques concernant l'effet de la variation des groupes fonctionnels sur les CPPs dans la littérature.

# 2 Structure d'une chaine infinie de polymère

Nous allons tout d'abord comparer les différences structurelles entre les différentes chaînes de polymères infinies substituées par des halogènes et le polymère conjugué PPP. Pour cela, nous allons comparer différents paramètres, qui sont regroupés dans le tableau 3-1, tels que : l'angle dièdre entre les cycles benzéniques, les distances carbone-carbone entre et au sein des cycles benzéniques, la distance carbone-groupe fonctionnel et le rayon de van der Waals des atomes. Il faut noter que les longueurs caractéristiques sont de 1.54 Å pour une liaison simple

carbone-carbone, 1.33 Å pour une liaison double et enfin 1.39 Å pour les liaisons carbone-carbone d'un cycle benzénique.

Le paramètre *a* correspond à la longueur de la liaison entre deux cycles benzéniques voisins, il s'agit toujours d'une simple liaison C-C dans notre cas. Les paramètres *b* et *c* correspondent aux longueurs de liaison carbone-carbone dans le cycle benzénique. Pour ces 3 paramètres de longueur de liaisons *a*,*b* et *c*, nous n'observons pas de variation due à la substitution. D'autre part, les cycles benzéniques dans le PPP ne sont pas parallèles les uns aux autres, en effet, il existe un angle dièdre *α* entre les cycles voisins en raison d'un encombrement stérique entre les atomes d'hydrogène. L'angle dièdre que nous avons ici calculé pour le PPP est cohérent avec la littérature[220]. Cet angle *α* correspond au coût énergétique dû à la décroissance de la conjugaison le long de l'axe du polymère. Après substitution par les éléments halogènes, les angles dièdres augmentent avec la taille du groupe fonctionnel.



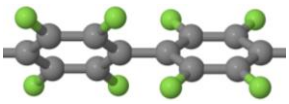
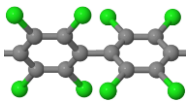
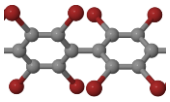
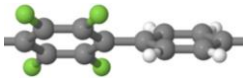

| Structures (PPP) | α (°) | a (Å) | b = c (Å) | C – X (X = H, F, Cl, Br) | Rayon Van der Walls |
|---|---|---|---|---|---|
| **H**  | 27.3 | 1.46 | 1.38 | C – H = 1.09 Å | 1.20 Å |
| **F**  | 48.9 | 1.45 | 1.38 | C – F = 1.33 Å | 1,47 Å |
| **Cl**  | 80.0 | 1.47 | 1.39 | C – Cl = 1.70 Å | 1,75 Å |
| **Br**  | 88.7 | 1.47 | 1.39 | C – Br = 1.87 Å | 1,95 Å |
| **H & F**  | 35.2 | 1.46 | 1.39 | C – H = 1.09 Å<br>C – F = 1.33 Å | / |

*Tableau 3-1 : Données structurelles calculées pour les chaînes de polymères linéaires infinies : les PPPs et ses équivalents substitués ou à moitié substitués par un halogène. α est l'angle dièdre entre les cycles benzéniques, a est la distance carbone-carbone entre les cycles, b et c sont les distances carbone-carbone dans un cycle benzénique, C-X est la distance carbone-groupe fonctionnel et le rayon de Van Der Waals est celui des atomes considérés d'après Bondi[221].*

Comparons maintenant ces résultats avec les angles dièdres obtenus à partir des nanorubans de graphène fonctionnalisés de Wagner *et al*[158]. Nous remarquons que dans le cas des nanorubans, les angles dièdres sont significativement plus bas : 0° avec l'hydrogène, 22.7° avec le fluor, 34.5° avec le chlore et 35.2° avec le brome. Cette différence significative s'explique par la rigidité du graphène qui empêche la torsion entre les cycles benzéniques de se faire.

Les structures de ces chaînes de polymère vont nous servir par la suite afin de les comparer aux structures des anneaux CPPs fonctionnalisés. Nous allons nous intéresser à l'énergie totale de nos systèmes, pour pouvoir calculer l'énergie de courbure des anneaux. Nous comparerons les angles dièdres entre les cycles benzéniques pour voir si les interactions, dues aux groupes fonctionnels, changent et si les structures évoluent beaucoup lorsque l'on passe d'une chaîne de polymère à un anneau CPP.

# 3 Substitution des [n]CPPs par des halogènes

La substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, de chlore et de brome dans les CPPs change la structure de nos anneaux comme le montre la figure 3-1.

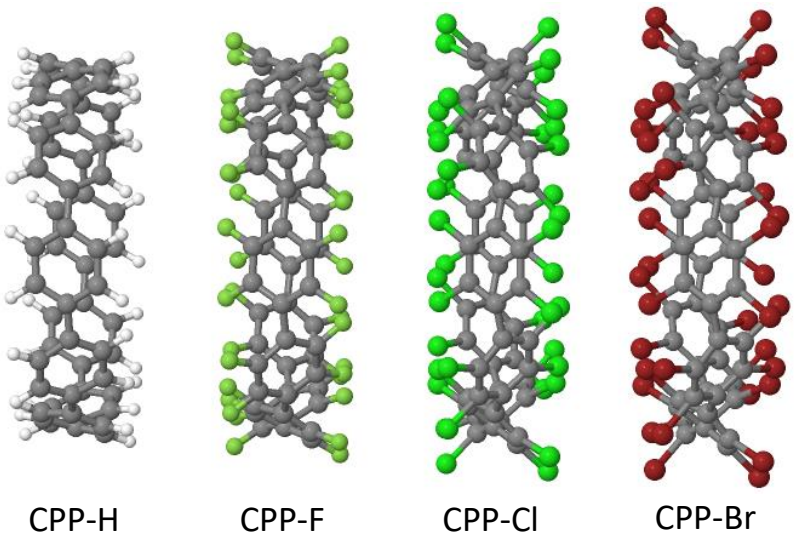



*Figure 3-1 : Représentation des [10]CPPs fonctionnalisés avec de l'hydrogène (CPP-H), du fluor (CPP-F), du chlore (CPP-Cl) et du brome (CPP-Br).*

Nous allons voir plus en détails, dans la suite de ce chapitre, les changements induits par les différentes fonctionnalisations, tant sur les structures que sur les propriétés physiques.

## 3.1 Structures et énergies

### 3.1.1 Angles dièdres

En ce qui concerne les structures, la figure 3-2 montre l'évolution des angles dièdres, pour différentes fonctionnalisations, en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau [n]CPP. Nous avons réalisé ici uniquement les calculs avec des CPPs qui possèdent un nombre pair de cycles benzéniques car, pour les CPPs dont le nombre de cycles est impair, il y a un cycle « frustré » qui perturbe l'alternance[167]. Pour les anneaux de grande taille avec $n \geq 16$, les angles dièdres tendent tous vers une valeur équivalente à celle de la chaîne de polymère infinie, qu'importe la fonctionnalisation. À mesure que la taille de l'anneau diminue, l'angle dièdre diminue également dû aux contraintes géométriques engendrées par la courbure de l'anneau. Plus particulièrement, l'évolution de l'angle dièdre pour les CPPs constitués d'atomes d'hydrogène est conforme aux travaux de Wong[173] et Hang Chen *et al.*[222]. De plus la modification des atomes d'hydrogène par les halogènes sur les anneaux [n]CPPs impacte considérablement l'angle dièdre entre les cycles benzéniques.

En effet, dans le cas des [n]CPPs fonctionnalisés avec de l'hydrogène, l'angle dièdre varie d'environ 5° entre les tailles d'anneau [6] et [20] (figure 3-2a), ce qui est aussi observé pour les [n]CPP fonctionnalisés avec du fluor avec une variation d'environ 4° (figure 3-2b). Cependant, si l'on regarde les [n]CPPs alternés $C_6H_4$ – $C_6F_4$, l'angle dièdre diminue d'environ 15° lorsque la taille de l'anneau diminue (figure 3-2c). Ce résultat peut être expliqué par la redistribution des charges entre les cycles voisins, ce qui n'est pas envisageable pour un anneau uniformément fonctionnalisé. Ainsi, cette redistribution augmente l'attraction du cycle en premier voisin et la répulsion du cycle en deuxième voisin. Les anneaux mixtes seront plus développés dans la section 3.3 de ce chapitre.

Pour les [n]CPP fonctionnalisés avec des halogènes de plus grande taille, tels que le chlore et le brome (figure 3-2d), on observe une diminution significative de l'angle dièdre, respectivement environ 25° et 35°, lorsque la taille de l'anneau décroît. Cela peut s'expliquer par le grand volume atomique de ces halogènes mais aussi par la forte interaction Cl – Cl et Br – Br au sein de l'anneau. C'est d'ailleurs pour cela que les valeurs de l'angle dièdre avec les atomes de chlore, de brome mais aussi de fluor sont déjà très élevées par rapport à celle du [n]CPP hydrogéné.

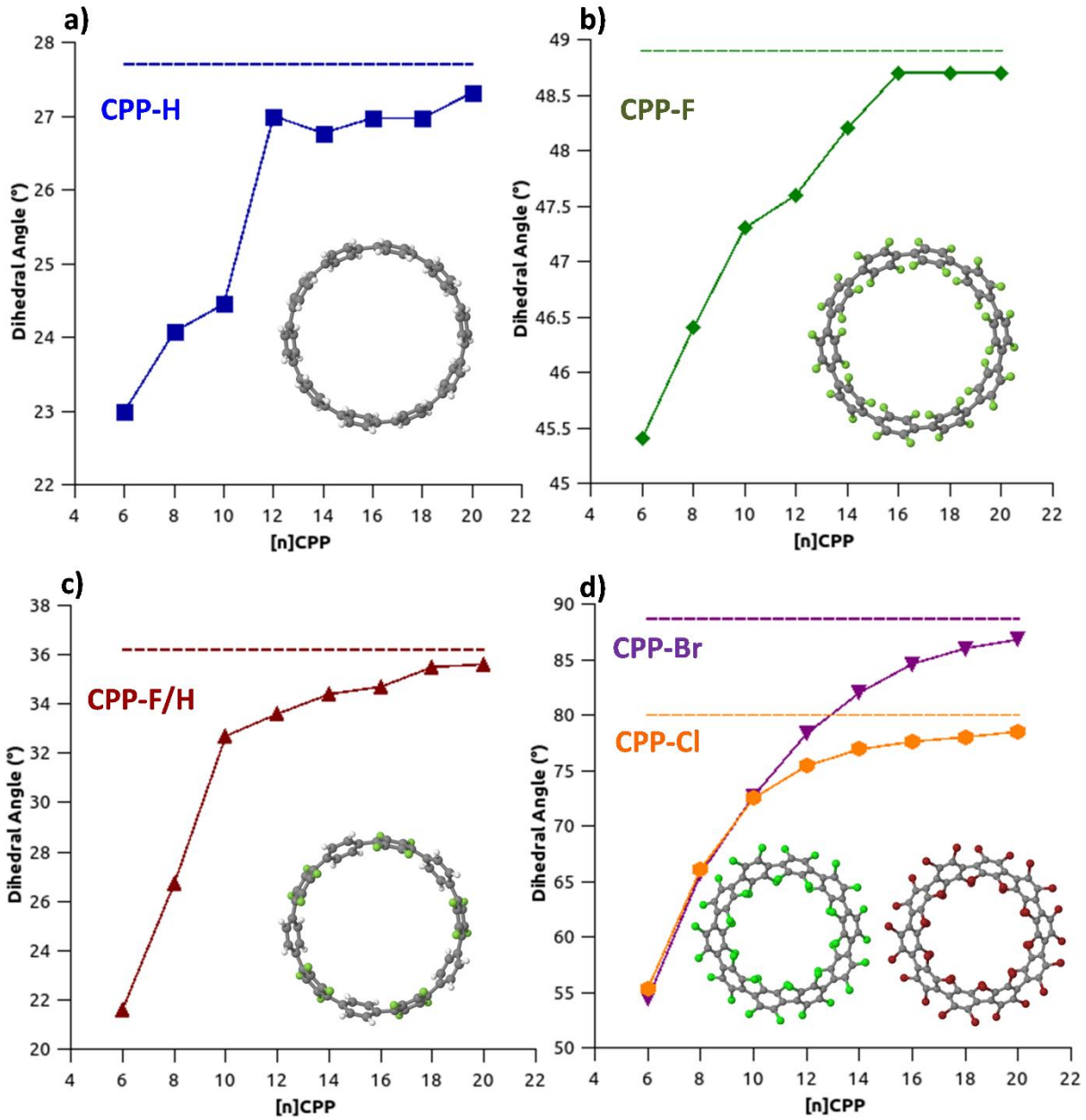



*Figure 3- 2 : Évolutions de l'angle dièdre d'un [n]CPP composé de 6 à 20 cycles benzéniques (n étant un chiffre pair) fonctionnalisé avec : a) de l'hydrogène CPP-H ; b) du fluor CPP-F ; c) de l'hydrogène et du fluor 50/50 CPP-F/H ; d) du chlore CPP-Cl et du brome CPP-Br. Représentations des structures du [10]CPP-X pour chaque fonctionnalisation (X= H ; F ; F/H ; Br ; Cl). Les traits pleins représentent les formes cycliques [6] à [20]CPP et les traits pointillés représentent les chaînes de polymère infinie équivalentes.*

### 3.1.2 Diamètre

Nous avons aussi regardé l'évolution du diamètre moyen des anneaux en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau [n]CPP (figure 3-3). En effet, nous aurions pu penser que la substitution des atomes d'hydrogène par les halogènes aurait pu distordre la structure cyclique de nos anneaux. Nous avons alors remarqué qu'à partir du [7]CPP et pour des valeurs

de n supérieures, le diamètre moyen de l'anneau n'est pas affecté par le choix de la fonctionnalisation (pour des valeurs de diamètre ± 2.6 nm).

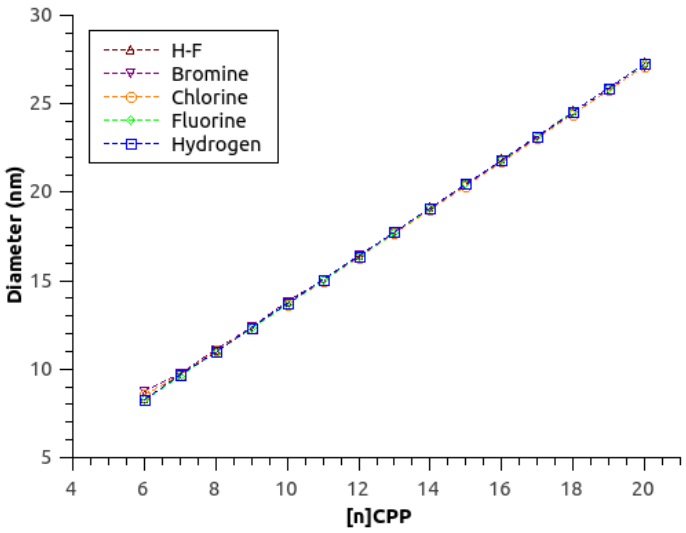



*Figure 3-3 : Évolution du diamètre d'un [n]CPP, fonctionnalisé par du brome, du chlore, du fluor, de l'hydrogène et le mélange hydrogène/fluor, en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau.*

Ainsi, le diamètre de l'anneau est linéairement proportionnel au nombre de cycles benzéniques le composant. Le diamètre du [n]CPP est alors donné par la relation suivante (3.1) :

$$1.363 * [n] \approx d(nm) \qquad (3.1)$$

La variation d'angle dièdre entre les cycles benzéniques n'impacte pas le diamètre moyen de l'anneau dû à l'alternance d'orientation des cycles benzéniques. Bien entendu, le diamètre extérieur va un peu varier, si l'on considère la distance carbone-groupe fonctionnel. Notons quand même que nos diamètres d'anneau calculés correspondent bien aux valeurs des nanotubes de la littérature correspondante[223].

### 3.1.3 Énergie de courbure

Lorsque nous faisons des calculs sur nos systèmes, nous obtenons l'énergie totale de notre molécule à l'état fondamental. Cependant, il est impossible de comparer les anneaux entre eux car ils ne sont pas composés des mêmes éléments chimiques. Nous allons donc introduire la notion d'énergie de courbure, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour passer du polymère linéaire infini à l'anneau [n]CPP. Ici, l'énergie de courbure est calculée par unité de benzène,

en considérant le benzène comme une molécule $C_6X_4$ avec X correspondant à des atomes de fluor, de chlore, de brome, ou d'hydrogène. Nous pourrons donc comparer toutes nos structures grâce à cette énergie. Cette énergie est calculée de la façon suivante (3.2) :

$$E_{courbure}/benzène = \frac{E_{[n]CPP}}{n} - \frac{E_{polymère\ infini}}{2} \qquad (3.2)$$

Dans cette relation, $E_{[n]CPP}$ est l'énergie totale de l'anneau divisée par le nombre de cycles benzéniques et $E_{polymère\ infini}$ est l'énergie totale du polymère infini divisée par deux car il y a deux cycles benzéniques dans la cellule élémentaire d'un polymère infini. Cette nouvelle voie d'étude a été introduite dans la littérature par Tran *et al*[197]. Pour de plus amples informations, il peut être intéressant de se référer aux informations supplémentaires de cette publication.

Ainsi, l'énergie de courbure de l'anneau est donnée, dans la figure 3-4, en fonction du nombre n de cycles benzéniques du [n]CPP. On peut remarquer que cette courbe est du type $1/r^2$.

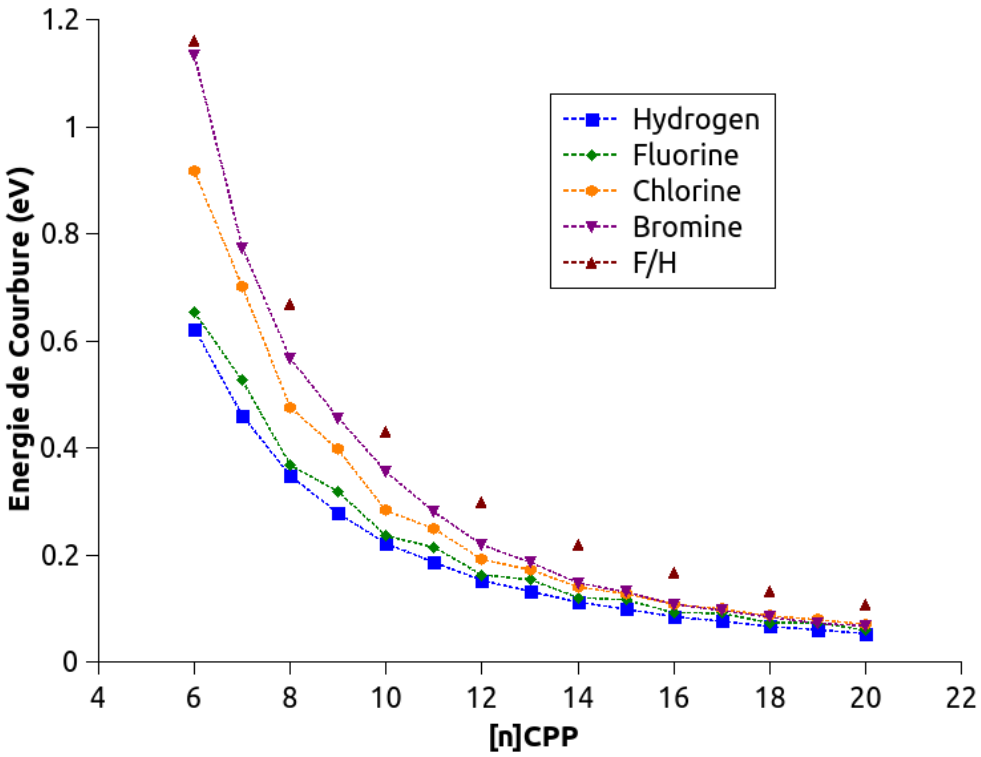



*Figure 3-4 Evolution de l'énergie de courbure **par benzène** pour différents [n]CPP – X (avec X = H ; F, H/F ; Br ; Cl) en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau.*

Pour une même valeur de n, lorsque la taille des groupes fonctionnels augmente, l'énergie de courbure correspondante augmente aussi. En effet, plus l'encombrement stérique est important, plus il faut une énergie importante pour passer du polymère linéaire infini à l'anneau CPP correspondant. L'anneau composé alternativement de cycles benzéniques fluorés et hydrogénés est une exception car il présente une plus forte énergie de courbure que tous les autres anneaux fonctionnalisés. Cela s'explique par une polarisation de l'anneau et par l'interaction induite entre les anneaux voisins chargés.

## 3.2 Propriétés électroniques

La partie précédente traitait les changements structurels de nos anneaux induits par la substitution des atomes d'hydrogène par différents halogènes. Dans cette partie, nous voulons regarder les conséquences de ces différentes substitutions sur les propriétés électroniques des CPPs. Pour cela, nous avons regardé, pour chaque substitution, la valeur du gap électronique du [n]CPP, ainsi que la position et la représentation spatiale des niveaux HOMO et LUMO. Il s'agit respectivement de l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par au moins un électron et de l'orbitale de plus basse énergie non occupée.

La figure 3-5 montre la variation du gap électronique HOMO-LUMO calculé en fonction du nombre n de cycles benzéniques d'un [n]CPP fonctionnalisé avec de l'hydrogène, du fluor, du chlore, du brome et d'un mélange hydrogène/fluor.

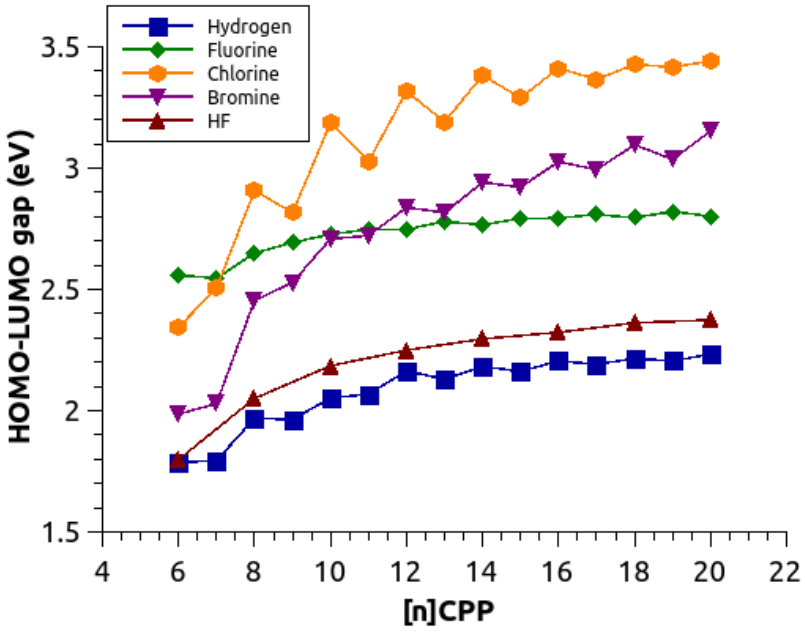



*Figure 3-5 : Variation du gap électronique HOMO-LUMO calculé en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau pour les différents [n]CPP-X (avec X= H ; F ; H/F ; Br ; Cl).*

Dans notre cas, les gaps électroniques sont calculés par la méthode LDA et sont donc susceptibles d'être sous-estimés par rapport à l'expérience. Néanmoins, ici nous étudierons l'évolution du gap électronique comme une tendance que devrait suivre le système, il n'y a donc pas d'interprétation quantitative.

Lorsque la taille de l'anneau augmente, par n'importe quelle fonctionnalisation, le gap électronique augmente aussi jusqu'à tendre vers un plateau. Cela s'explique par le fait que l'énergie de courbure décroît lorsque le nombre n de cycles benzéniques augmente, ce qui permet la stabilisation de la structure π-conjuguée[172].

De plus, la valeur du gap électronique oscille parfois en fonction du nombre de cycles benzéniques dans notre molécule. Ces oscillations s'expliquent car, dans le cas des molécules contenant un nombre impair de cycles, l'alternance d'orientation des cycles ne se fait pas correctement, il y a en effet toujours des cycles qui sont « frustrés » (en orange dans la figure 3-6).

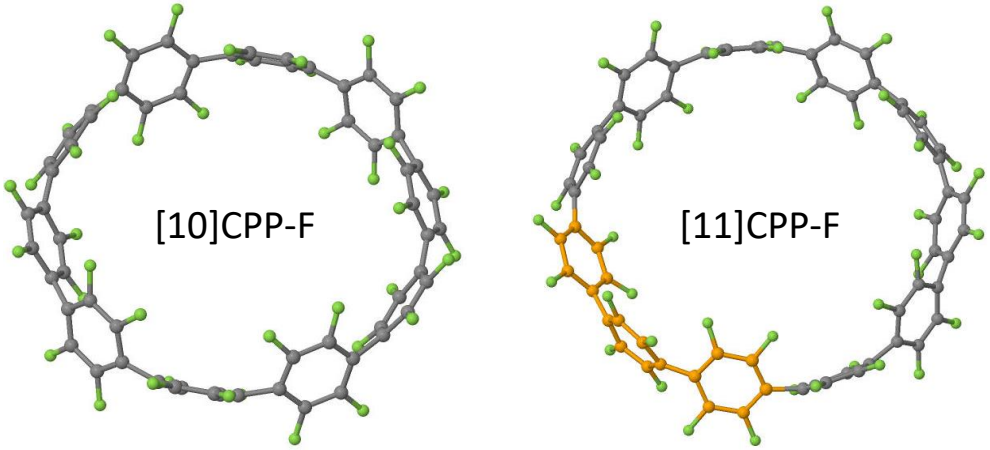



*Figure 3-6 : Structures de l'anneau pair [10]CPP-F et de l'anneau impair [11]CPP-F, respectivement à gauche et à droite. Visualisations des cycles « frustrés » en orange sur le [11]CPP-F.*

Ce changement local de structure dans les anneaux, au nombre de cycles benzéniques impair entraine une diminution du gap électronique de la molécule. Cet effet est plus visible pour les [n]CPPs à base de brome et de chlore où les interactions inter-anneaux sont plus fortes.

Nous avons aussi regardé l'évolution de la position en énergie du niveau HOMO en fonction du nombre n de cycles benzéniques de l'anneau pour différentes fonctionnalisations (figure3-7). L'énergie du niveau HOMO diminue en présence des atomes halogénés par rapport à celle d'un [n]CPP hydrogénée. Cette diminution du niveau HOMO va affecter les propriétés électrochimiques des CPPs halogénés, induisant une modification des pics d'oxydations de la

molécule. De même que pour le gap électronique, des oscillations dans la position du niveau HOMO sont observables pour les anneaux comportant un nombre de cycles d'anneaux benzéniques. Notons que la position des niveaux d'énergie HOMO est en totale cohérence avec les calculs d'Iwamoto *et al*[182].

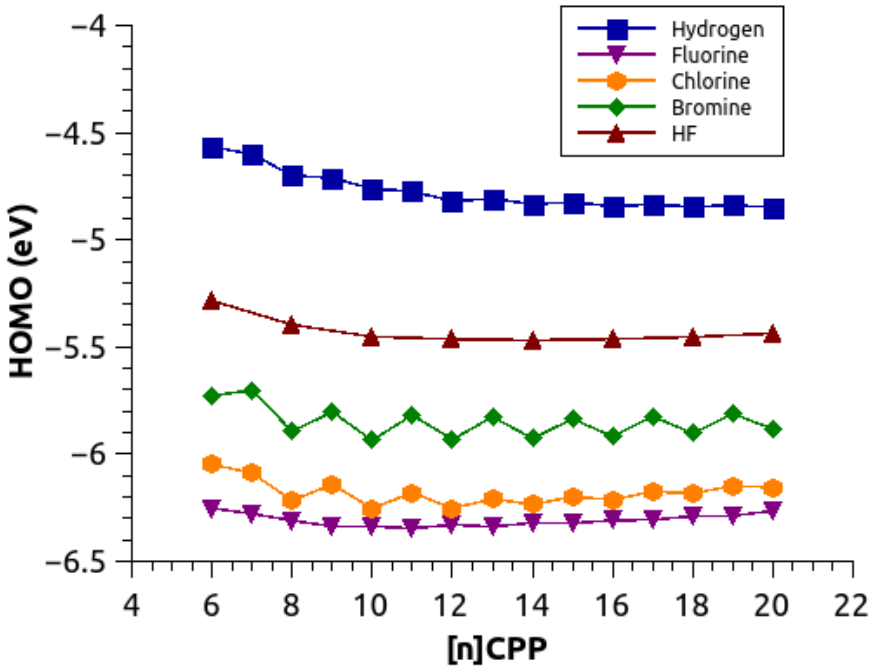



*Figure 3-7 : Évolution de l'énergie du niveau HOMO calculée dans les molécules [10]CPP-X (avec X= H ; F ; H/F ; Cl ; Br) en fonction du nombre n de cycles benzéniques dans l'anneau.*

Pour finir, nous avons visualisé la délocalisation des niveaux HOMO et LUMO sur la molécule [10]CPP hydrogénée et/ou halogénée (Tableau 3-2). Il faut noter que le [10]CPP à base de chlore n'a pas été présenté car les résultats sont similaires à ceux du [10]CPP à base d'hydrogène et/ou fluor

Pour les CPPs fonctionnalisés par le fluor, l'hydrogène, le mixte fluor/hydrogène ainsi que par le chlore, la nature quinoïde du niveau LUMO est clairement visible. D'autre part, les états d'énergies de surface des niveaux HOMO et LUMO de ces CPPs sont localisées sur les cycles. Dans le cas du brome, la délocalisation des niveaux est différente, en effet, les états HOMO et LUMO sont répartis dans certains groupes carbone-brome en raison du bon couplage entre les orbitales p.

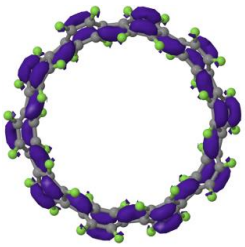
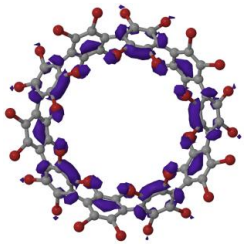
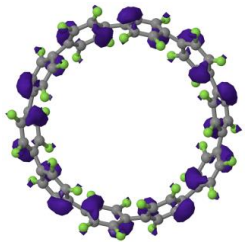
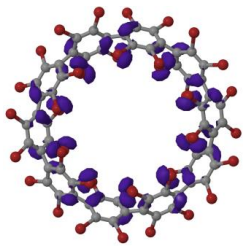
| [10]CPP - X | Hydrogène | Fluor | Fluor/Hydrogène | Brome |
|---|---|---|---|---|
| LUMO |  |  |  |  |
| HOMO |  |  |  |  |

*Tableau 3-2 : Visualisations des énergies de surface pour les niveaux HOMO et LUMO des molécules [10]CPP – X (avec X = H ; F ; F/H ; Br).*

## 3.3 Structure alternée hydrogène/fluor

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'étude de l'anneau à cycles mixtes hydrogène/fluor $(-C_6H_4 - C_6F_4-)_n$ qui semble être particulièrement intéressant. De tels systèmes sont pour le moment inconcevables par la croissance thermique conventionnelle des CPPs à haute température. Cependant, des voies de synthèses chimiques plus douces à basse température peuvent ouvrir la porte à de telles structures, par exemple en utilisant du 1.4-dibromotétrafluorobenzène et du 1.4-cyclohexanedione comme réactifs de départ. La structure à cycles mixtes alternés décrite ici présente un fort transfert de charge et une polarité autour de l'anneau, créant ainsi un anneau multipolaire dont le transfert de charge de 0.1 électron va d'un cycle hydrogéné vers son voisin fluoré. De tels anneaux multipolaires représentent une classe fascinante de molécules dont le caractère ionique résulte du transfert de charge, ce qui peut être utile pour le piégeage moléculaire[224].

D'un point de vue structural, nous pensions observer une augmentation des valeurs des angles dièdres, pour cet anneau à cycles mixtes, en raison des répulsions présentes entre anneaux voisins. La figure 3-2c montre que les valeurs des angles dièdres de cette structure restent proches de celles obtenues pour les CPPs hydrogénés. Par contre, en ce qui concerne l'énergie de courbure, il y a des différences notables concernant les anneaux dont le nombre de cycles benzéniques est faible (figure 3-4). En effet, l'énergie de courbure associée aux petits CPPs à

cycles benzéniques mixtes est élevée et montre donc que les interactions entre les cycles voisins sont réellement importantes pour cette taille d'anneau. Cela suggère que les CPPs à cycles mixtes de petit diamètre seront énergétiquement inaccessibles expérimentalement. D'autre part, la présence de cycles benzéniques fluorés dans les CPPs provoque une légère baisse de l'énergie HOMO par rapport aux CPPs hydrogénés comme le montre la figure 3-7. Cette diminution du niveau HOMO induit une légère augmentation du gap optique de nos anneaux à cycles mixtes. Ces perturbations sont relativement mineures par rapport à celles induites par la substitution totale des atomes d'hydrogène par des halogènes.

En conclusion, nous avons pu voir dans cette partie que les angles dièdres des [n]CPP-X étaient modifiés lors de la fonctionnalisation par des halogènes (avec X : H ; F ; F/H ; Cl ; Br) en raison de l'encombrement stérique de ces derniers. Le diamètre moyen de l'anneau n'est quant à lui pas affecté. La notion d'énergie de courbure a été introduite, ce qui a permis de comprendre les énergies mises en jeu pour synthétiser ce type d'anneau comparé au polymère linéaire correspondant. Enfin, nous avons regardé l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés optiques en particulier sur les niveaux HOMO et LUMO de ces nouveaux anneaux halogénés.

## 4 Interactions avec les fullerènes $C_{60}$

Le diamètre d'un [10]CPP rend ce dernier particulièrement intéressant pour la chimie dite « host-guest ». En effet, cette chimie supramoléculaire décrit des complexes qui sont composés de deux ou plusieurs molécules qui sont en interaction grâce à des forces non-covalentes[225–227]. Ainsi, un anneau [10]CPP est intéressant à étudier car son diamètre s'adapte parfaitement à la molécule de fullerène $C_{60}$. L'espacement entre l'anneau et le fullerène est d'environ 3.5 Å par rapport aux parois des deux molécules[187,228]. Pour rappel, les structures obtenues après encapsulation d'une molécule de fullerène dans un CNT sont appelées « peapods ». D'une manière expérimentale, de tels « mini-peapods » ont été formés et ont été cristallisées avec l'encapsulation de fullerènes sous forme de colonne[187,229–231]. Suite à ces travaux, nous avons décidé d'examiner les interactions entre le $C_{60}$ et les [10]CPPs formant un complexe noté $C_{60}$@[10]CPP dont les hydrogènes du [10]CPP ont été substitués par différents halogènes.

## 4.1 Structures et énergie de cohésion

Les changements structuraux entre, le [10]CPP seul, le polymère linéaire équivalent, et le complexe $C_{60}$@[10]CPP ont été résumés dans le tableau 3-3.

Lors de l'insertion du $C_{60}$ dans l'anneau [10]CPP-X (avec X = H ; F ; H/F ; Cl ; Br), il y a une diminution de la valeur des angles dièdres, qui montre qu'il y a des interactions π-π entre le $C_{60}$ et le [10]CPP, qu'importe la fonctionnalisation. Ce changement structural est compensé par une légère augmentation du diamètre de l'anneau.

En ce qui concerne l'énergie de cohésion, elle a été calculée en soustrayant à l'énergie totale du complexe, l'énergie totale d'un anneau seul et d'un fullerène seul. Les énergies de cohésions calculées nous montrent que l'insertion du $C_{60}$ dans le [10]CPP-H, le [10]CPP-F et le [10]CPP-H/F est énergétiquement favorable, alors que l'insertion du $C_{60}$ dans le [10]CPP-Br et [10]CPP-Cl ne l'est pas.

| Groupes fonctionnels X | Polymère | [10]CPP-X | | | $C_{60}$@[10]CPP-X | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **a (Å)** | **a (Å)** | **α (°)** | **d (Å)** | **a (Å)** | **α (°)** | **d (Å)** | **r (Å)** | **ΔE (eV)** |
| H | 1.46 | 1.46 | 24.5 | 13.8 | 1.46 | 23.9 | 13.7 | 3.47 | -1.5 |
| H/F | 1.46 | 1.46 | 32.7 | 13.7 | 1.46 | 32.3 | 13.7 | 3.55 | -1.8 |
| F | 1.45 | 1.46 | 47.3 | 13.7 | 1.46 | 44.6 | 13.7 | 3.53 | -2.1 |
| Cl | 1.47 | 1.47 | 72.5 | 13.8 | 1.49 | 58.4 | 14.1 | 3.69 | +0.7 |
| Br | 1.47 | 1.48 | 72.7 | 13.8 | 1.49 | 61.9 | 14.3 | 3.65 | +1.3 |

*Tableau 3-3 : Paramètres structuraux du [10]CPP-X, du polymère équivalent et du $C_{60}$@[10]CPP-X (avec X = H ; H/F ; F ; Cl ; Br). On note : a longueur carbone-carbone entre deux cycles benzéniques ; α angle dièdre ; d le diamètre du [10]CPP ; r espace entre le $C_{60}$ et le [10]CPP-X ; ΔE énergie de cohésion en eV.*

L'énergie de cohésion calculée par LDA pour l'insertion du $C_{60}$ à l'intérieur du CPP-H est de -1.5 eV, ce qui est en très bon accord avec les résultats de Yuan *et al.* (-1.7 eV)[228]. L'encapsulation du $C_{60}$ dans les anneaux à base de chlore et de brome provoque une répulsion entre les deux entités. En effet, la cavité de ces anneaux est plus petite car la valeur des angles dièdres entre les cycles est plus élevée, comme cela a été vu dans la partie 3.3 de ce chapitre. Les diamètres effectifs pour le [10]CPP-Br et le [10]CPP-Cl sont respectivement de 10.6 Å et 10.5 Å. De façon intéressante, l'insertion d'un fullerène dans le [10]CPP entièrement et partiellement fluoré augmente l'énergie de cohésion par rapport à celle d'un [10]CPP hydrogéné classique. Pour expliquer ce phénomène et sachant que le fluor est l'élément le

plus électronégatif, on peut émettre l'hypothèse que les cycles benzéniques deviennent pauvres en électrons et l'insertion du $C_{60}$ va stabiliser le système.

Nous avons aussi calculé le profil énergétique correspondant au mouvement du [10]CPP–X le long de l'axe z du complexe $C_{60}$@[10]CPP (figure 3-8a). Dans les cas du [10]CPP-H, du [10]CPP-F et du [10]CPP-F/H, la courbe énergétique est lisse, continue et sans barrière jusqu'à l'encapsulation. En revanche, les valeurs énergétiques des barrières sont élevées pour les complexes à base de chlore et de brome, en raison des contraintes stériques induites par la présence de ces halogènes. Cela montre que l'encapsulation d'un $C_{60}$ dans des anneaux [10]CPP-Cl et [10]CPP-Br sera impossible. On remarque aussi qu'il y a deux minimums énergétiques pour ces complexes. Le premier minimum correspond à l'interaction entre le fullerène et les halogènes orientés vers le $C_{60}$, des cycles benzéniques (exemple figure 3-8b, atomes en orange), s'écartant pour laisser entrer le fullerène. Le deuxième minimum, quant à lui, correspond à l'interaction du $C_{60}$ avec les halogènes présents de l'autre côté de l'anneau (exemple figure 3-8c, atome en orange) et qui interagissent avec le $C_{60}$ lorsque celui-ci passe au milieu de l'anneau.

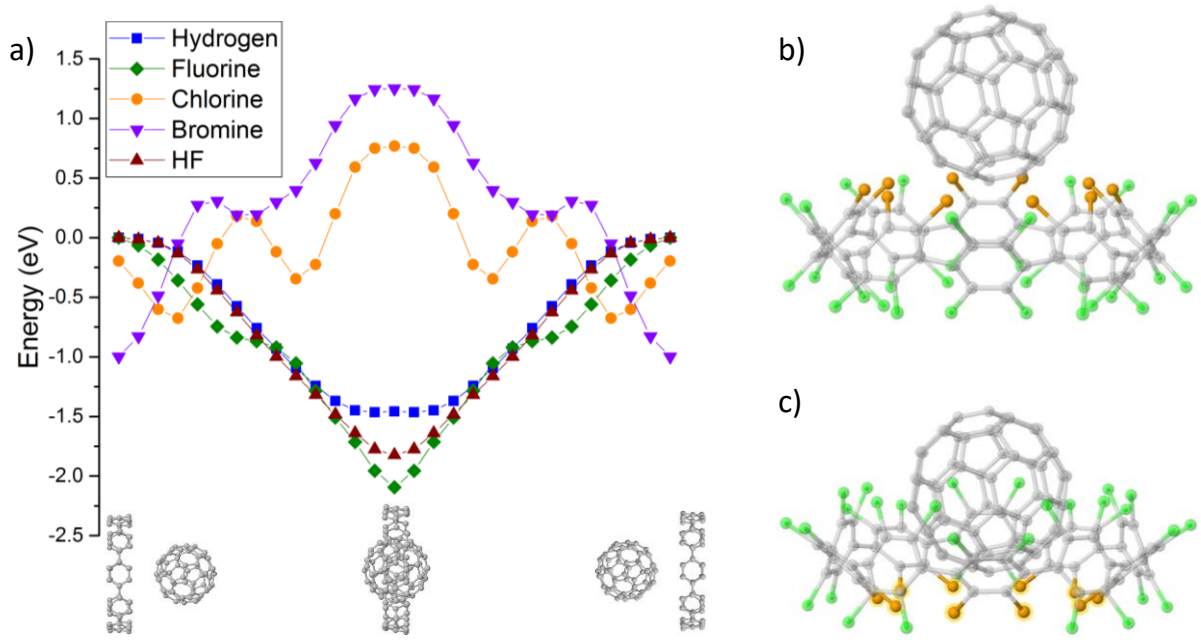



*Figure 3- 8: a) Représentations du profil énergétique correspondant au mouvement du [10]CPP-X le long de l'axe z du complexe C60@[10]CPP à partir des barrières de diffusion calculées pour encapsuler un $C_{60}$ à l'intérieur d'un [10]CPP-X (avec X : H ; F ; Cl ; Br ; H/F). b) visualisation de la structure du premier minima en énergie du complexe $C_{60}$@[10]CPP-Cl avec en orange, les atomes de chlore en interaction avec le $C_{60}$. c) visualisation de la structure du deuxième minima en énergie du complexe $C_{60}$@[10]CPP-Cl avec en orange, les atomes de Chlore en interaction avec le $C_{60}$.*

## 4.2 Évolution des niveaux électroniques

Dans la section 4.1 de ce chapitre, nous avons regardé les changements structuraux de nos anneaux lors de l'insertion d'un fullerène $C_{60}$, ainsi que les énergies de cohésion mises en jeux pour créer de tels complexes. Maintenant, nous allons nous intéresser aux changements de structure électronique de ces systèmes.

Nous avons représenté sur la figure 3-9, les « eigenvalues » de fonctions d'onde de Kohn-Sham, c'est-à-dire les niveaux d'énergies calculés pour le $C_{60}$, pour les anneaux [10]CPP-H et [10]CPP-F et pour les complexes $C_{60}$@[10]CPP-H et $C_{60}$@[10]CPP-F. Les visualisations des énergies de surface pour les niveaux HOMO et LUMO des complexes hydrogénés et fluorés ont aussi été représentées sur cette figure. Des différences intéressantes ont été observées entre les deux complexes.

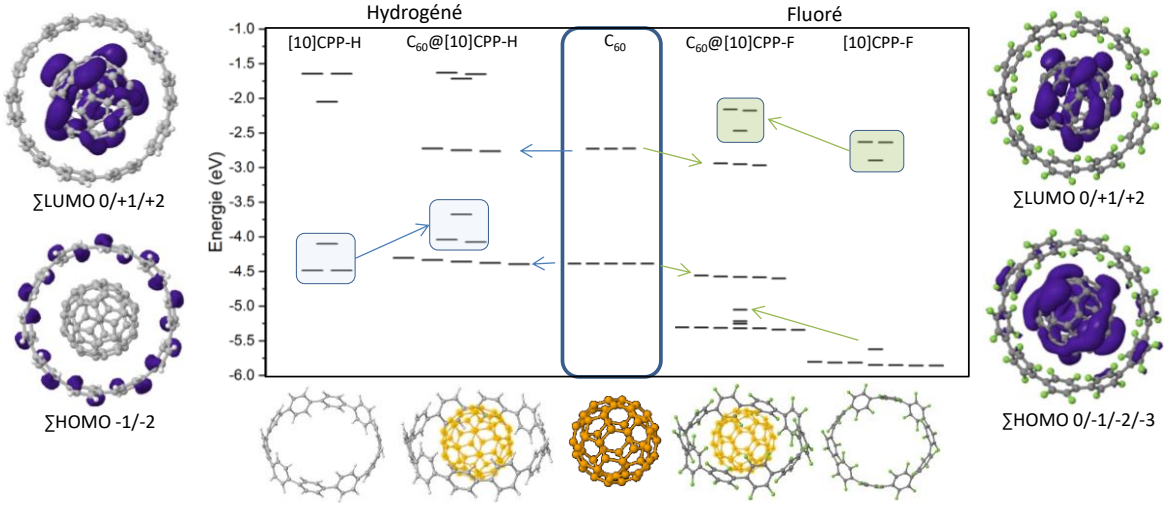



*Figure 3- 9: Représentation des « Eigenvalues » des fonctions d'onde de Kohn-Sham calculées pour le $C_{60}$, pour les anneaux [10]CPP-H et [10]CPP-F et pour les complexes $C_{60}$@[10]CPP-H et $C_{60}$@[10]CPP-F. Visualisations des énergies de surface pour les niveaux HOMO, LUMO ainsi que leurs niveaux voisins pour les complexes $C_{60}$@[10]CPP-H et $C_{60}$@[10]CPP-F..*

Dans le cas du complexe hydrogéné, le niveau HOMO se trouve sur l'anneau tandis que le niveau LUMO se trouve sur le $C_{60}$. Cette répartition des niveaux peut induire un transfert de charge, ce qui a déjà été rapporté dans la littérature[228]. Une fois que les deux espèces isolées ont été combinées ensemble, il y a une forte interaction entre elles du fait que le niveau HOMO du [10]CPP-H augmente de 0.43 eV tandis que le niveau LUMO du fullerène reste invarié.

Dans le cas du [10]CPP composé de fluor, le gap électronique est beaucoup plus grand que celui du [10]CPP hydrogéné. Ainsi, lorsque le [10]CPP-F et le C60 sont combinés ensemble, il n'y a pratiquement pas de couplage de niveaux d'énergie entre les deux espèces. Par conséquent, les niveaux HOMO et LUMO, dans le complexe moléculaire, résident essentiellement sur le $C_{60}$. Ces résultats induisent que le complexe formé $C_{60}$@[10]CPP-F ne peut pas se comporter comme une espèce entrainant du transfert de charge donneur-accepteur. Néanmoins, ce résultat est tout de même intéressant car le [10]CPP-F peut fortement se lier au fullerène, puisque l'énergie de cohésion est d'environ -2.1 eV. La formation du complexe n'aura cependant que peu d'effet sur les états électroniques du fullerène, ce qui peut fournir un moyen de piéger et d'isoler les fullerènes au sein de l'anneau et empêcher la cristallisation spontanée des $C_{60}$. En particulier, si grâce à cela, il est possible de cristalliser le complexe en maintenant sa forte densité d'états des niveaux HOMO et LUMO et de former des cristallites en colonne 1D analogues à ceux de son homologue hydrogéné[187], alors, cela pourrait être une idée d'étude sur les phénomènes de supraconductivité quasi-1D[232].

Il a été vu précédemment que pour former un anneau fonctionnalisé par cyclo-addition, un des paramètres principaux à tenir compte est l'énergie de courbure. Pour pallier à cette contrainte, des perspectives de travail sont envisageables concernant l'utilisation de la forte énergie de cohésion entre les [10]CPPs et les $C_{60}$. En effet, une des idées serait d'essayer de substituer un atome d'hydrogène par un halogène sur le [10]CPP directement quand celui-ci est en interaction forte avec le $C_{60}$ ou bien avec un endofullerène du type Li@$C_{60}$.

# 5 Les structures partiellement halogénées

Nous avons étudié précédemment des anneaux [n]CPP totalement hydrogéné ou halogéné, ainsi qu'un anneau à cycles mixtes fluor/hydrogène. Suite à ces travaux publiés dans le journal « Physical Chemistry Chemical Physics », nous avons été contactés par l'équipe de Ramesh Jasti, de l'Université de l'Oregon, qui étudie la synthèse de ce type d'anneaux fonctionnalisés. Ils étaient plus particulièrement intéressés pour étudier les structures mixtes chlore/hydrogène. Ils nous ont alors demandé si nous pouvions étudier la possibilité de minimiser la contrainte et favoriser la synthèse d'un anneau avec une composition en chlore donnée.

## 5.1 Substitution de 0% à 50% de chlore

Nous nous sommes ici, intéressés à l'évolution de l'énergie de courbure et de l'angle dièdre moyen de systèmes, en fonction du pourcentage de cycles dont les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de chlore. L'étude s'est portée sur des anneaux qui ont été substitués entre 0 et 50% en chlore pour former des systèmes de type ($-C_6H_4-C_6Cl_4-$). Les études présentées ici ont été faites pour les anneaux [8]CPPs. Les énergies de courbure calculées dans cette partie sont issues de l'équation (3.2). Ici, nous avons divisé $E_{polymère\ infini}$ par huit car nous considérons huit benzènes dans la cellule élémentaire du polymère infini.

- Cas n°1 : $(C_6Cl_4)_1$-$(C_6H_4)_7$

En substituant les hydrogènes d'un seul cycle benzénique par des atomes de chlore, on obtient un anneau de formule $(C_6Cl_4)_1$-$(C_6H_4)_7$. Une perturbation va donc être introduite dans la structure de l'anneau ce qui va changer l'angle dièdre moyen entre les cycles benzéniques car il y a une répulsion locale entre les atomes de chlore et d'hydrogène. La valeur d'énergie de courbure va augmenter par rapport à celle de l'anneau $(C_6H_4)_8$.

- Cas n°2 : $(C_6Cl_4)_2$-$(C_6H_4)_6$

En substituant, cette fois-ci, les hydrogènes de deux cycles par des atomes de chlore, nous nous retrouvons dans la configuration d'un anneau $(C_6Cl_4)_2$-$(C_6H_4)_6$. Les cycles halogénés peuvent être voisins, alternés par un ou deux cycles $C_6H_4$ ou face à face. Nous avons donc comparé ces quatre structures possibles par leur énergie totale et par leur énergie de courbure que nous avons intégrées dans le tableau suivant (3.4) pour pouvoir continuer l'étude avec les cas n°3 et n°4 dont la formule de l'anneau est respectivement $(C_6Cl_4)_3$-$(C_6H_4)_5$ et $(C_6Cl_4)_4$-$(C_6H_4)_4$.

En comparant les quatre configurations possibles, nos calculs indiquent que la structure la plus stable énergétiquement est celle où les deux cycles chlorés sont premiers voisins : [8]CPP-2Cl (4). Cependant, la différence d'énergie de cette configuration avec la structure où les deux cycles chlorés sont séparés par un cycle hydrogéné [8]CPP-2Cl (1) est faible. De plus, la valeur d'énergie de courbure de l'anneau [8]CPP-2Cl (1) est légèrement plus faible que celle de la structure dite aux premiers voisins [8]CPP-2Cl (4). Ainsi, nous allons par la suite distinguer deux cas différents (figure 3-10a) : le cas où les cycles chlorés sont premiers voisins, que l'on

notera [8]CPP-H/Cl-voisin, et le cas où ils sont séparés par un cycle hydrogéné, que l'on notera [8]CPP-H/Cl-alterné. Pour ces deux cas, et pour chaque pourcentage en chlore, nous allons comparer les valeurs d'énergie de courbure ainsi que l'angle dièdre moyen, ce qui nous donnera une bonne indication de l'évolution structurale des anneaux lors de l'ajout de cycles chlorés au sein de la structure.

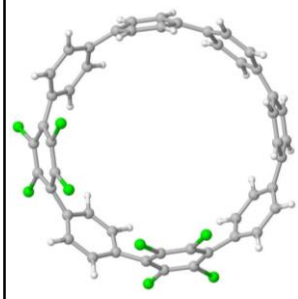
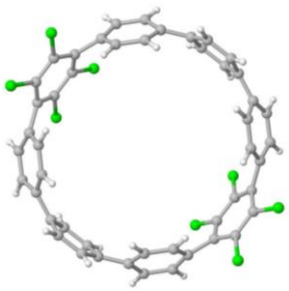
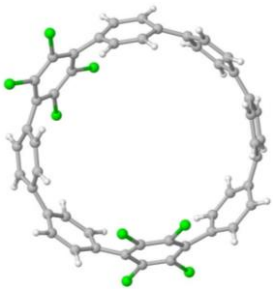
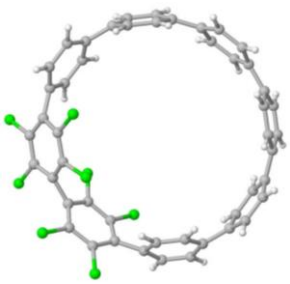
| [8]CPP-2Cl (1) | [8]CPP-2Cl (2) | [8]CPP-2Cl (3) | [8]CPP-2Cl (4) |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| $\Delta E_{CPP}$= +0,08 eV | $\Delta E_{CPP}$= +0,11 eV | $\Delta E_{CPP}$= +0,16 eV | $\Delta E_{CPP}$= 0,00 eV |
| $E_{courbure}$ / benzène 0,363 eV | $E_{courbure}$ / benzène 0,370 eV | $E_{courbure}$ / benzène 0,364 eV | $E_{courbure}$ / benzène 0,374 eV |

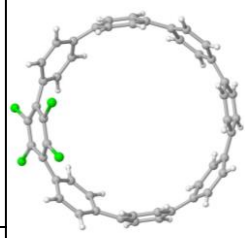
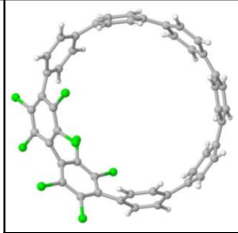
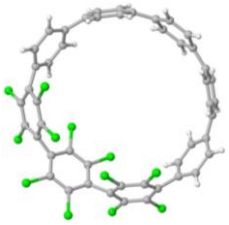
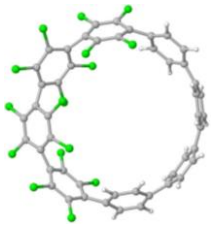
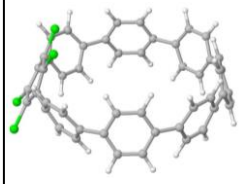
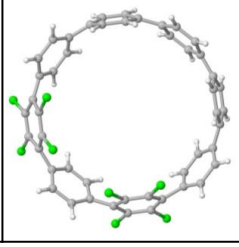
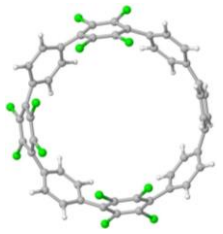
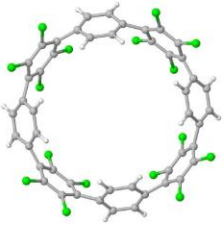
*Tableau 3-4 : Représentation des 4 configurations possibles pour l'anneau [8]CPP de formule $(C_6Cl_4)_2$-$(C_6H_4)_6$. Le paramètre $\Delta E_{CPP}$ correspond à la différence d'énergie entre l'énergie totale la plus stable et l'énergie totale de la structure étudiée. Le paramètre $E_{courbure}$/benzène est l'énergie de courbure (définit plus haut) par structure benzénique.*

Maintenant que nous avons vu les différentes configurations possibles et que nous avons sélectionné les cas les plus intéressants, nous allons revenir sur notre étude concernant les anneaux de formule $(C_6Cl_4)_1$-$(C_6H_4)_7$, $(C_6Cl_4)_2$-$(C_6H_4)_6$, $(C_6Cl_4)_3$-$(C_6H_4)_5$ et $(C_6Cl_4)_4$-$(C_6H_4)_4$ dont les pourcentages en chlore sont respectivement 12.5%, 25%, 37.5% et 50%.

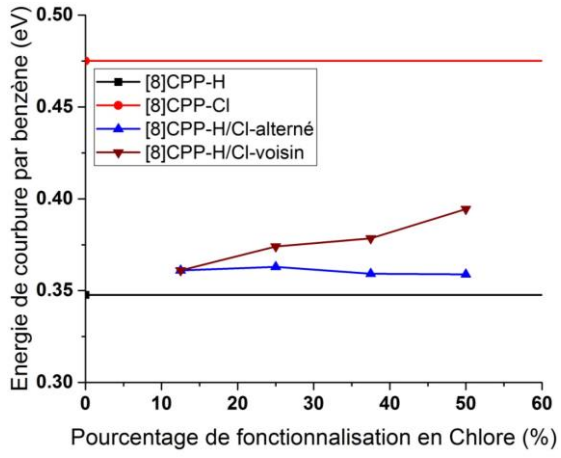
L'étude de l'énergie de courbure (figure 3-10b) montre que celle-ci augmente avec le pourcentage en chlore, dans le cas où les cycles chlorés sont voisins. Au contraire, lorsque les cycles chlorés sont séparés par un cycle hydrogéné, l'énergie de courbure a plutôt tendance à diminuer lors d'ajout de chlore. En ce qui concerne l'évolution de l'angle dièdre (figure 3-10c), dans les deux cas, une augmentation de l'angle dièdre moyen de l'anneau est notable lorsque le pourcentage en chlore augmente. Cependant, pour les structures [8]CPP-H/Cl-voisin, on observe une forte perturbation locale des angles dièdres au niveau des cycles chlorés, ce qui entraine une réduction des angles dièdres entre les anneaux hydrogénées pour stabiliser la

structure. Dans le cas des structures [8]CPP-H/Cl-alterné, la perturbation est moins importante car elle est plus homogène au sein de la structure de l'anneau.

a)

| Pourcentage en Chlore | 12,5 % | 25% | 37,5% | 50% |
|---|---|---|---|---|
| [8]CPP-H/Cl voisin |  |  |  |  |
| [8]CPP-H/Cl alterné |  |  |  |  |

b)




c)

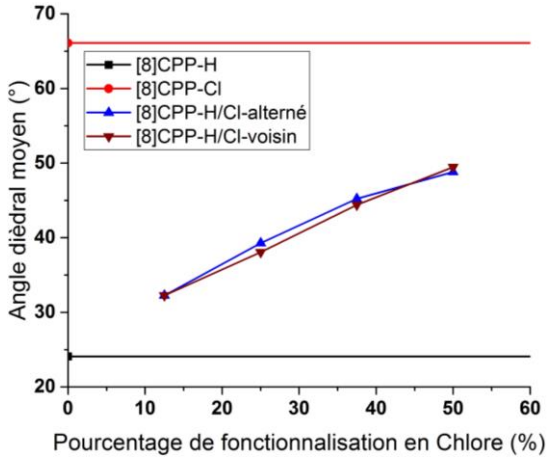



*Figure 3-10 : **a)** Structure de l'anneau [8]CPP-H/Cl avec différents pourcentages de substitution en chlore allant de 12.5 à 50 % en considérant les cas dits « voisin » et « alterné ». **b)** Evolution de l'énergie de courbure par benzène par les anneaux [8]CPP-H/Cl-alterné et [8]CPP-H/Cl-voisin en fonction du pourcentage en chlore dans l'anneau. Les énergies de courbure des anneaux entièrement hydrogéné et chloré sont indiquées comme références ([8]CPP-H et Cl). **c)** Evolution de l'angle dièdre moyen par les anneaux [8]CPP-H/Cl-alterné et |8]CPP-H/Cl-voisin en fonction du pourcentage en chlore dans l'anneau. Les angles dièdres moyens des anneaux entièrement hydrogéné et chloré sont indiqués comme références ([8]CPP-H et Cl).*

Les calculs ont aussi montrés que ce qui a été observé précédemment sur les structures possédant deux cycles chlorés est vrai pour n'importe quel pourcentage en chlore. En effet, les structures dont les cycles chlorés sont voisins, sont toujours plus stables énergétiquement mais aussi une énergie de courbure plus élevée que celle des structures dont les cycles chlorés sont alternés.

Cette étude permet de conclure que pour réussir à fonctionnaliser un anneau ici, le [8]CPP avec du chlore, il faut bien comprendre qu'il faudra faire un compromis entre l'énergie de courbure et l'énergie totale du système. En effet, on remarque que les valeurs d'énergie totale donneraient tendance à préférer les structures avec les cycles chlorés voisins, ce qui laisserait supposer que grouper les cycles hydrogénés serait énergétiquement favorable. Au contraire, les valeurs d'énergie de courbure favorisent l'alternance des cycles chlorés et hydrogénés, sûrement pour réduire les angles dièdres entre les cycles hydrogénés. Nous avons aussi réalisé cette étude pour les anneaux [10]CPP et [12]CPP et nous en arrivons aux mêmes conclusions. Nous observons juste une diminution de la valeur d'énergie de courbure pour un même pourcentage en chlore lorsque le nombre de cycles augmente dans l'anneau. C'est ce que nous avons obtenu pour l'étude avec les anneaux entièrement fonctionnalisés car plus on augmente la taille de l'anneau, plus on se rapproche d'une structure type polymère infinie.

## 5.2 Étude des cas comprenant 50% de chlore

Nous avons vu précédemment l'évolution de l'énergie de courbure et l'évolution structurelle lors de l'ajout de chlore, entre 0 et 50 %, dans un anneau [8]CPP. Nous allons ici focaliser notre étude sur la structure composée à 50 % en chlore. Dans un premier temps, nous regarderons les structures [n]CPP-H/Cl-alterné, avec *n* qui sera un nombre pair de cycles compris entre 6 et 14. Puis, dans un second temps, nous allons nous concentrer sur l'anneau [8]CPP, toujours composé à 50 % en chlore, mais dans lequel nous allons modifier la position des atomes de chlore au sein d'un cycle, pour voir s'il y a des structures [8]CPP-H/Cl-variable plus stable.

### 5.2.1 [n]CPP-H/Cl-alterné

D'un point de vue structural (figure 3-11a), lorsque la taille de l'anneau augmente, il n'y a pas beaucoup d'évolution, les structures, dont les cycles hydrogénés et chlorés sont alternés, restent relativement semblables. En ce qui concerne l'évolution de l'énergie de courbure par benzène en fonction du nombre n de cycles dans l'anneau (figure3-11b), on remarque que les valeurs d'énergie de courbure des anneaux [n]CPP-H/Cl-alterné se trouvent entre les valeurs d'énergie de courbure des anneaux entièrement hydrogénés et chlorés pour chaque valeur de n. On observe la même allure de décroissance d'énergie de courbure par les anneaux [n]CPP-H/Cl-alterné lorsque la taille de l'anneau augmente, comme on a déjà pu le voir dans la partie 3 de ce chapitre pour les anneaux entièrement fonctionnalisés. En regardant plus en

détail, on remarque que la valeur d'énergie de courbure pour l'anneau mixte hydrogène/chlore se trouve au milieu des valeurs d'énergie de courbure des anneaux hydrogénés et chlorés, pour l'anneau [6]CPP-H/Cl. Puis, à partir de l'anneau [8]CPP-H/Cl, la valeur d'énergie de courbure de l'anneau mixte se rapproche très près de la valeur d'énergie de courbure de l'anneau hydrogéné. Enfin, quand on regarde l'évolution de l'angle dièdre moyen dans nos anneaux en fonction du nombre n de cycles (figure 3-11c), on remarque que la valeur de l'angle dièdre moyen des anneaux [n]CPP-H/Cl-alterné, se trouve entre les valeurs d'angle des anneaux entièrement hydrogénés et chlorés. La courbe globale de nos anneaux mixtes suit la tendance générale qui est d'augmenter lorsque la taille des anneaux augmente.

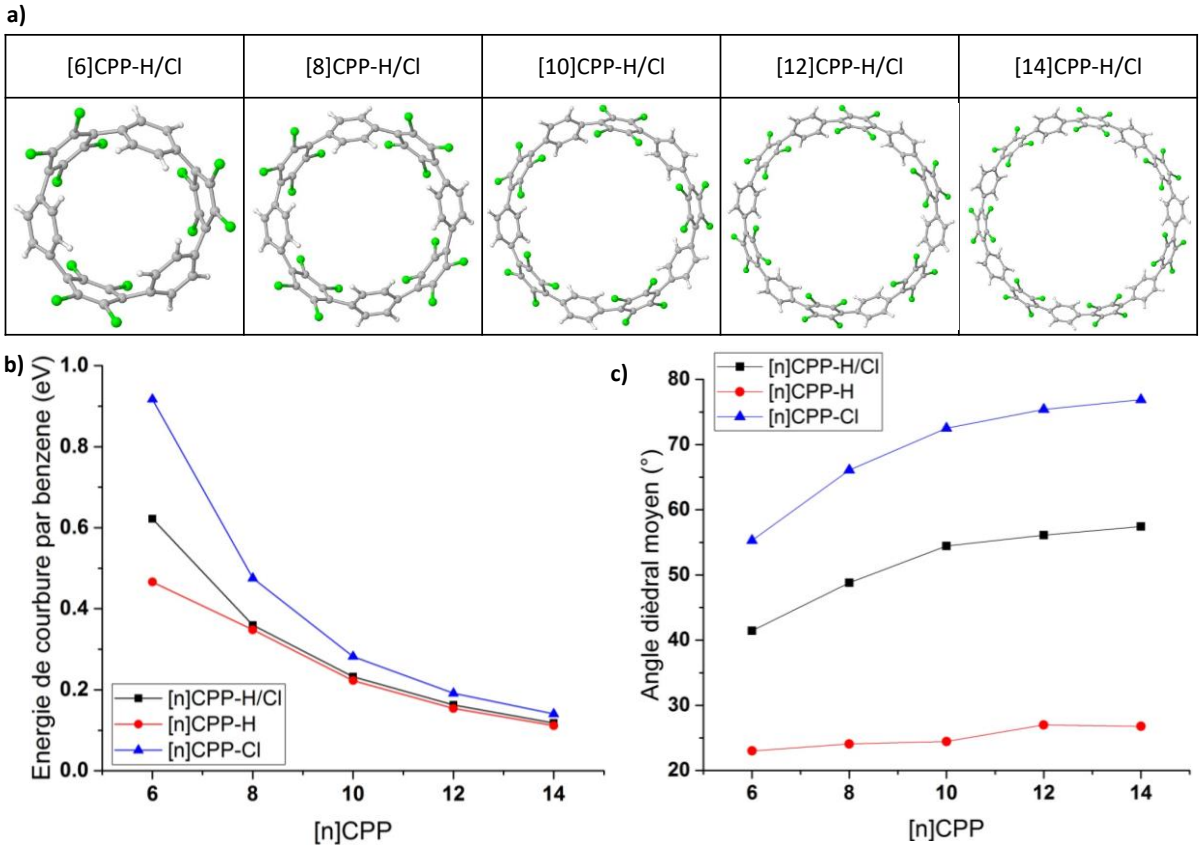



*Figure 3- 11 : **a)** Structure de l'anneau [n]CPP-H/Cl-alterné substitué à 50 % en chlore avec n nombre de cycles pairs compris entre 6 et 14. **b)** Évolution de l'énergie de courbure par benzène et **c)** Évolution de l'angle dièdre moyen en fonction du nombre de cycles n des anneaux : pour les anneaux mixtes H/Cl (en noir), pour les anneaux entièrement hydrogénés (en rouge) et pour les anneaux entièrement chloré (en bleu).*

### 5.2.2 [n]CPP-H/Cl-variable

Jusqu'ici dans ce chapitre, nous nous sommes beaucoup intéressés à la substitution d'un benzène par un halobenzène sans savoir s'il s'agit de l'état fondamental d'un tel système fonctionnalisé. Pour cela, nous devons considérer la substitution partielle des atomes

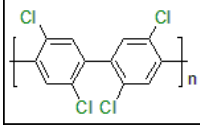
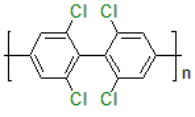
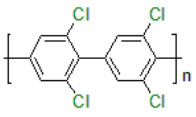
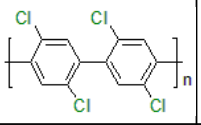
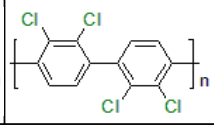
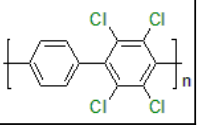
d'hydrogène des cycles benzéniques par des halogènes, ce qui a été brièvement introduit dans les perspectives du paragraphe 4.2. Cette fonctionnalisation atome par atome permet d'émettre l'hypothèse que les halogènes puissent être répartis de façon variable sur le CPP. Nous avons donc regardé six configurations possibles des atomes de chlore sur un anneau [8]CPP mixte hydrogène/chlore à 50 % que l'on notera [8]CPP-H/Cl-X), X étant le numéro attribué à la configuration. Nous avons ainsi pu regarder les différences énergétiques et estimer quel était l'anneau le plus stable structurellement. Dans la figure 3-12a, $\Delta E_{CPP}$ correspond à la différence d'énergie entre l'énergie totale la plus stable et l'énergie totale de la structure étudiée. Il est intéressant de voir que les anneaux les plus stables correspondent à ceux qui ont au moins un cycle benzénique mixte hydrogène/chlore et sur lequel les atomes de chlore sont répartis à la fois sur les bords inférieurs et supérieurs. D'un point de vue stabilité énergétique, il y a peu de différence entre les anneaux concernés par l'interprétation précédente avec un écart maximal de 0.31 eV. La configuration la plus stable appelée ici [8]CPP-H/Cl-4, est une alternance de (Cl/H/Cl/H) le long du bord supérieur du CPP et H/Cl/H/Cl le long du bord inférieur. Au niveau de l'énergie de courbure (figure 3-12b), on observe que trois structures sont assez équivalentes : [8]CPP-H/Cl-3, [8] CPP-H/Cl -4 et [8] CPP-H/Cl -6. Ce résultat indique qu'il peut y avoir une légère difficulté pour réaliser les anneaux mixtes entièrement alternés ($[-C_6H_4-C_6Cl_4-]_n$). En effet, nos résultats n'indiquent pas que cette structure est plus stable que les autres, même si son énergie de déformation est quand même beaucoup plus basse que celle des anneaux entièrement fonctionnalisés.

Les différences observées sur $\Delta E_{CPP}$ et sur l'énergie de courbure des six configurations s'expliquent assez bien lorsqu'on regarde la structure et plus particulièrement l'angle dièdre moyen des anneaux (figure 3-12c). En effet, l'angle dièdre moyen est minimal pour les structures [8]CPP-H/Cl-3 et [8] CPP-H/Cl -4. Ces deux configurations donnent aussi les valeurs les plus faibles d'énergie totale et d'énergie de courbure. D'un point de vue structural, ces configurations correspondent aux anneaux où les atomes de chlores sont les plus éloignés, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas voisins entre eux. Ils sont donc moins en interaction, ce qui va réduire l'angle moyen et les énergies du système.

L'énergie de courbure est une notion plus importante que la stabilité relative des structures, car lors d'une synthèse, c'est l'énergie de courbure qui gouverne la formation de la structure. En effet, si cette énergie est trop élevée la formation de la molécule ne pourra pas se faire. On

remarque d'ailleurs que selon la position des atomes de chlore, il est possible d'optimiser la synthèse pour réduire au maximum la valeur d'énergie de courbure, ce qui est une aide précieuse pour les expérimentateurs. Malgré cela, nous n'avons trouvé aucun cas par lequel l'énergie de courbure est favorable. Il faut donc trouver une autre façon de fonctionnaliser un CPP pour rendre cette synthèse viable.

**a)**

| [8]CPP-H/Cl-**1** | [8]CPP-H/Cl-**2** | [8]CPP-H/Cl-**3** | [8]CPP-H/Cl-**4** | [8]CPP-H/Cl-**5** | [8]CPP-H/Cl-**6** |
|---|---|---|---|---|---|
|  |  |  |  |  |  |
| $\Delta E_{CPP}$ = 0.196 eV | $\Delta E_{CPP}$ = 0.310 eV | $\Delta E_{CPP}$ = 0.116 eV | $\Delta E_{CPP}$ = 0 eV | $\Delta E_{CPP}$ = 1.439 eV | $\Delta E_{CPP}$ = 0.998 eV |

**b)** **c)**

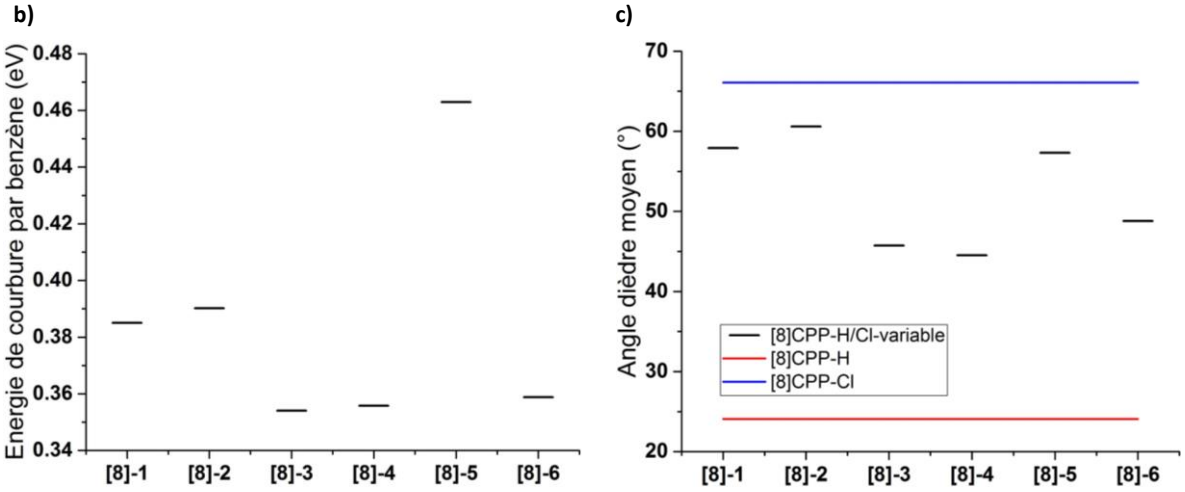



*Figure 3-12 : **a)** Structures et différences en énergie totale ($\Delta E_{CPP}$) pour les anneaux [8]CPP-H/Cl substitués à 50% en chlore. **b)** Énergie de courbure par benzène pour les six configurations possibles. **c)** Angle dièdre moyen pour les six configurations possibles (en noir), angle dièdre moyen pour le [8]CPP entièrement hydrogéné (en rouge) et entièrement chloré (en bleu).*

# 6 Conclusions

Dans ce chapitre traitant l'étude théorique des modèles [n]CPPs dont les atomes d'hydrogène ont été substitués par des éléments halogènes, tels que le fluor, le chlore et le brome, nous avons tout d'abord étudié les structures des chaines infinies de polymère pour pouvoir avoir un point de comparaison par la suite. Ensuite, l'étude par substitution totale des atomes d'hydrogène des cycles, a fourni un moyen de contrôler et de moduler les propriétés des CPPs en augmentant le gap optique (HOMO-LUMO) et en abaissant le niveau d'énergie HOMO tout en maintenant la nature quinoïdale du niveau LUMO. Cette substitution a aussi pour effet

d'augmenter l'angle dièdre moyen de l'anneau sans avoir d'effet sur le diamètre intérieur de la molécule.

L'étude de l'interaction entre un anneau substitué et un fullerène $C_{60}$ par le calcul de la barrière de diffusion montre qu'il peut y avoir une encapsulation favorable pour le $C_{60}$ à l'intérieur des anneaux entièrement ou partiellement hydrogénés et fluorés. Par contre, l'encapsulation sera défavorable pour les anneaux chlorés et bromés car dans le cas de ces anneaux, le $C_{60}$ restera à l'entrée du CPP. Plus particulièrement, pour le complexe $C_{60}$@[10]CPP-H, l'encapsulation entraine une forte interaction électronique car le niveau HOMO se trouve sur le [10]CPP et le niveau LUMO sur le $C_{60}$. Il existe aussi une interaction forte pour le complexe $C_{60}$@[10]CPP-F, mais dans ce cas, les niveaux électroniques ne sont qu'une superposition des niveaux moléculaires des molécules individuelles avec les niveaux HOMO et LUMO positionnés sur le $C_{60}$. Cette cohésion forte nous a ensuite intéressés pour la possibilité de substituer les hydrogènes du CPP, atome par atome avec des halogènes.

Enfin, nous avons étudié plus en détail les structures mixtes poly-halogénées et plus particulièrement celles à base de chlore. Cette étude a été faite en collaboration avec une équipe expérimentale de l'université d'Oregon. Nous avons regardé la substitution des cycles hydrogénés par des cycles chlorés dans les anneaux [8]CPP pour des proportions relatives en cycles chlorés allant de 0 % à 50 %. L'évolution de l'énergie de courbure nous a permis de voir que la structure, dont les cycles hydrogénés et chlorés sont alternés, était la plus stable. Cependant lorsque nous avons étudié les structures comprenant 50 % d'atomes de chlore, en prenant en compte la substitution aléatoires de ces halogènes, nous avons trouvé que les structures comprenant à la fois du chlore et de l'hydrogène sur le même cycle étaient plus stables.

L'étude est intéressante car elle donne une orientation possible pour fonctionnaliser des anneaux pour les expérimentateurs et donc leur donner une indication sur les énergies de courbure pour qu'ils puissent estimer les possibilités de synthèse pour ces anneaux mixtes. En effet, les CPPs fonctionnalisés représentent une famille de matériaux intéressante pour les applications. Nos calculs montrent qu'expérimentalement les anneaux entièrement fonctionnalisés par les halogènes ne sont pas envisageables d'un point de vue structural car les angles dièdres entre les cycles sont trop importants. La perspective la plus intéressante pour ce travail concerne l'utilisation des fullerènes et de ses dérivés qui ont une énergie de

cohésion forte avec les CPPs. Cette énergie pourrait être une aide compensatrice de l'énergie de courbure induite par l'ajout d'une espèce halogénée.

Lors de la thèse, ce chapitre a été le commencement de nos études sur les CPPs individuels. Cela nous a permis de comprendre la structure des anneaux et de comparer nos résultats avec la littérature, ce qui nous a confortés dans le choix de notre modèle de modélisation pour la suite de la thèse. En effet, nous avons fait varier beaucoup de paramètres dans ces calculs, que ce soit la taille de notre super-cellule de calcul ou la grille de points-k pour les polymères par exemple.

*« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier »*

Pierre-Gilles De Gennes

# Chapitre 4

# Assemblages supramoléculaires de [n]CPPs à l'aide de dimères

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une partie de nos études portant sur les assemblages supramoléculaires composés d'un fullerène $C_{60}$ et d'un anneau [10]CPP qui était non fonctionnalisé ou fonctionnalisé avec des halogènes. À la suite de ces travaux, nous avons désiré élargir notre étude à des assemblages supramoléculaires composés de deux anneaux autour d'un dimère de fullerènes comme première approche pour créer des superstructures à base de CPPs. Dans ce chapitre, nous allons considérer les anneaux [8]CPP-H et [10]CPP-H car ils sont plus faciles à synthétiser par notre partenaire Hermann A. Wegner de l'Université de Giessen en Allemagne[197]. Nous allons aussi être amené, ici, à présenter le concept d'alignement [n]CPP-[n]CPP ainsi que les interactions mises en jeu entre les deux anneaux comme prérequis pour envisager de les connecter ensemble, cette dernière partie faisant l'objet du chapitre 5.

Tout d'abord, nous allons regarder un assemblage supramoléculaire composé d'un anneau [10]CPP et d'un dimère d'un dérivé des fullerènes, ici un aza-fullerène $(C_{59}N)_2$. Ce dernier est synthétisé par notre partenaire Nikos Tagmatarchis au National Hellenic Research Foundation en Grèce[101]. D'autre part, nous allons regarder le complexe formé par un anneau [8]CPP avec des dimères d'adamantanes et de ferrocènes qui sont adaptés à la taille de cet anneau.

Ce chapitre présente nos modélisations sur ces assemblages qui ont amené ensuite nos partenaires à synthétiser l'assemblage supramoléculaire avec l'anneau [10]CPP. La partie expérimentale que je vais présenter ici a donc été entièrement faite par nos partenaires.

# 1 Mise en contexte

La chimie supramoléculaire repose sur les interactions non-covalentes entre atomes au sein d'une molécule mais aussi entre molécules au sein d'un complexe moléculaire. Il existe plusieurs interactions permettant de lier deux ou plusieurs molécules individuelles entre elles comme par exemple les liaisons hydrogène, les couplages d'ions ou les complexes métalliques. Ici, nous nous intéressons aux interactions π-π qui ont récemment suscité beaucoup d'attention en raison de leur potentiel pour la construction d'architectures moléculaires pour les applications électroniques[230]. Dans ce contexte, les CPPs offrent l'occasion d'étudier ces interactions π-π[171,197,209]. Au cours des dernières années, le complexe $C_{60}$@[10]CPP a été synthétisé et étudié, soulignant la parfaite concordance en taille entre l'anneau et le fullerène associé[187,212,214,228,233]. Nous allons ici nous servir de cette spécificité en taille pour étudier l'assemblage supramoléculaire de deux anneaux [10]CPP avec un dimère d'azafullerènes $(C_{59}N)_2$ que l'on notera $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Nous regarderons aussi l'assemblage supramoléculaire de deux anneaux [8]CPP avec des dimères de ferrocènes et d'adamantanes.

# 2 Étude de l'assemblage supramoléculaire $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$

Lorsque des anneaux [10]CPP sont en interaction à l'état solide, ces derniers ne se positionnent pas en colonne mais forment une structure dite « à chevron » comme nous l'avons vu dans le chapitre 2[177]. L'idée est de pouvoir mettre en interaction deux anneaux [10]CPP face à face en utilisant le dimère $(C_{59}N)_2$ comme voie d'assemblage. Notre étude théorique va nous permettre de regarder les interactions et les distances mises en jeu entre deux anneaux [10]CPP mais aussi dans les assemblages [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ et $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Dans un premier temps, nous allons nous concentrer sur l'étude structurale de ces molécules.

## 2.1 Étude des structures théoriques

### 2.1.1 Interactions [10]CPP-[10]CPP

Une étude théorique de Reche-Tamayo sur l'énergie d'interaction entre deux anneaux [10]CPP a montré qu'il pouvait y avoir une structure stable pour ce système lorsque les deux anneaux étaient droits et légèrement décalés dans le plan xy, z étant l'axe central d'un

anneau[234]. Nous allons tout d'abord étudier comment deux anneaux interagissent entre eux en fonction de la distance moyenne qui les sépare lorsqu'ils sont droits et face à face. Pour cela, nous allons faire des calculs d'énergie de cohésion en fonction de la distance entre les anneaux [10]CPP dans un système périodique unidimensionnel selon l'axe z (figure 4-1). Pour rappel, l'énergie de cohésion correspond à la soustraction de l'énergie totale d'un anneau seul à l'énergie totale d'une chaîne infinie d'anneaux. Dans nos calculs, nous avons donc rapproché les anneaux selon l'axe z en optimisant uniquement les atomes de notre molécule. La distance inter-anneaux pour laquelle l'énergie de cohésion est minimale est celle qui nous intéresse et qui correspond à la structure la plus stable de ce système.

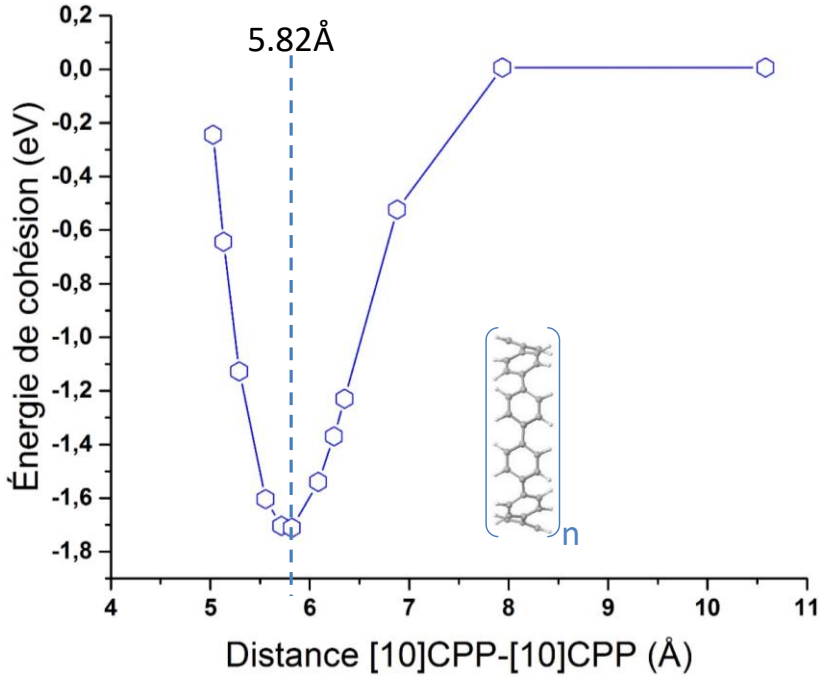



*Figure 4-1 : Graphique représentant l'énergie de cohésion en fonction de la distance entre les anneaux [10]CPP droits et face à face dans un système périodique unidimensionnel. La structure la plus stable est représentée sur le graphique.*

Les résultats de cette étude montrent que l'énergie de cohésion est minimale, avec une valeur de -1.71 eV, pour une distance inter-anneaux moyenne de 5.82 Å. Ce résultat est dans le même ordre de grandeur que la valeur d'énergie de cohésion de -0.75 eV obtenue dans l'étude de Reche-Tamayo *et al.*[234]. En effet dans notre cas, les interactions sont présentes de part et d'autre d'un anneau car nous avons considéré un système périodique unidimensionnel. Il est donc nécessaire de diviser notre valeur d'énergie de cohésion par deux pour pouvoir la comparer avec celle de la littérature qui ne prend en compte que deux

anneaux en interaction. Nous obtenons donc une valeur d'environ -0.85 eV correspondant à l'énergie de cohésion d'un anneau avec chacun de ses voisins.

Nous allons maintenant regarder comment deux anneaux interagissent entre eux en fonction de la distance moyenne qui les sépare mais cette fois-ci lorsqu'ils sont inclinés et face à face afin d'observer d'éventuelles différences avec l'étude précédente (figure 4-2). Dans ce cas, nos résultats montrent que l'énergie de cohésion est minimale avec une valeur de -1.48 eV pour une distance inter-anneaux moyenne de 6.08 Å. L'inclinaison des anneaux entraîne donc une légère augmentation de la distance inter-anneaux. D'autre part, la valeur d'énergie de cohésion pour ce système d'anneaux inclinés est plus élevée que celle obtenue pour le système d'anneaux droits. Cette différence s'explique par la perte de certaines interactions hydrogène-hydrogène lorsque que les anneaux sont inclinés ce qui montre bien la moins bonne stabilité de ce système. De plus, nous sommes en bonne adéquation avec les études qui ont déjà pu être réalisées dans la littérature.

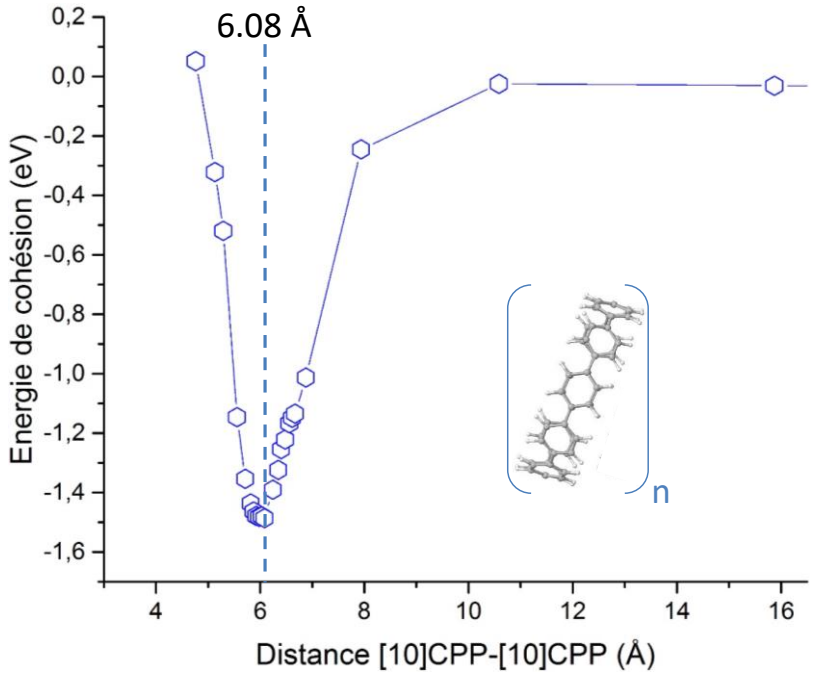



*Figure 4- 2 : Graphique représentant l'énergie de cohésion en fonction de la distance entre les anneaux [10]CPP inclinés et face à face dans un système périodique unidimensionnel. La structure la plus stable est représentée sur le graphique.*

### 2.1.2 Interactions [10]CPP@$(C_{59}N)_2$

Après avoir étudié les interactions entre deux anneaux [10]CPP, nous allons maintenant regarder les interactions mises en jeu dans l'assemblage supramoléculaire [10]CPP@$(C_{59}N)_2$

composé d'un anneau [10]CPP et d'un dimère $(C_{59}N)_2$. Ici, nous avons considéré deux assemblages différents, l'un avec un anneau droit nommé « [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit » et l'autre avec un anneau incliné nommé « [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné ». Comme dans le chapitre précédent, nous allons étudier l'interaction entre l'anneau et le dimère. En effet, l'objectif principal de cette étude est de regarder si l'anneau peut suffisamment interagir avec le dimère pour rester en interaction avec lui. Dans le tableau 4-1, nous avons regroupé les énergies de cohésion, la distance moyenne d'interaction ainsi que le transfert de charge entre l'anneau et le fullerène associé pour les deux assemblages supramoléculaires ainsi que pour l'assemblage [10]CPP@$C_{60}$ que nous avons étudié dans le chapitre 3 et que nous utilisons comme référence.

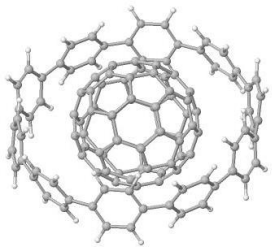
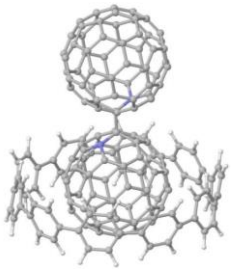
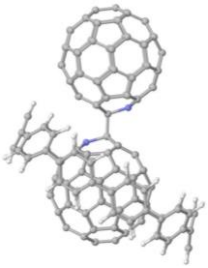
| | [10]CPP@$C_{60}$ | [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit | [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné |
|---|---|---|---|
| Structure |  |  |  |
| Energie de cohésion (eV) | ΔE = -1.46 eV | ΔE = -1.49 eV | ΔE = -1.89 eV |
| Distance [10]CPP-$C_{60}$ | $d_{CPP\text{-}C_{60}}$= 0.35 nm | $d_{CPP\text{-}C_{60}}$= 0.33 nm | $d_{CPP\text{-}C_{60}}$= 0.35 nm |
| Transfert de charge | $C_{60}$= -0.15e<br>[10]CPP= 0.15e | $(C_{59}N)_2$= -0.15e<br>[10]CPP= 0.15e | $(C_{59}N)_2$= -0.25e<br>[10]CPP= 0.25e |

*Tableau 4-1 : Comparaisons de l'énergie de cohésion, de la distance moyenne d'interaction ainsi que le transfert de charge entre le [10]CPP et le fullerène associé pour les assemblages supramoléculaires [10]CPP@$(C_{60})_2$, [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit et [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné.*

On peut remarquer que l'interaction entre le [10]CPP-droit et le dimère d'azafullerènes est semblable à l'interaction entre un [10]CPP et un $C_{60}$ en raison de la bonne concordance en taille entre les différentes entités. Lorsque l'on compare maintenant l'effet de l'inclinaison de l'anneau sur l'assemblage supramoléculaire, on remarque que le [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné est 0.4 eV plus stable en énergie que le [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit. Pourtant, ces deux structures, ainsi que la structure de référence, présentent toutes des interactions π-π identiques. D'autre part, les distances moyennes entre le [10]CPP et le nanomatériau inséré en son milieu pour nos trois assemblages sont identiques. Ainsi pour expliquer les différences d'énergie de cohésion observées ci-dessus, il faut regarder les structures des assemblages car l'anneau

dans le [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné met en jeu des interactions supplémentaires hydrogène-carbone avec le second fullerène du dimère. Nous observons en effet que certains atomes d'hydrogène de l'anneau se trouvent à moins de 3 Å du second fullerène. Par ailleurs, le transfert de charge présent dans nos systèmes nous donne aussi une information concernant leur stabilité. On remarque que les assemblages [10]CPP@$C_{60}$ et [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit ont un transfert de charge similaire alors que la structure [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné possède un transfert de charge plus élevé de 0.1 e ce qui explique aussi la diminution de sa valeur d'énergie de cohésion.

Jusqu'ici, nous avons vu qu'il y a une forte interaction entre le [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$. Nous voulons maintenant étudier la barrière de diffusion en énergie que doit franchir l'anneau [10]CPP pour former l'assemblage supramoléculaire. Pour trouver cette barrière, nous allons utiliser la méthode « Nudged Elastic Band » qui consiste à calculer le chemin d'énergie potentielle minimum entre un état initial et un état final donné. Pour cela, une chaîne d'images est optimisée le long de ce chemin où chaque image converge vers la configuration de plus basse énergie. L'optimisation est faite sous la contrainte de forces de ressorts entre les images. Ici, nous allons utiliser cette méthode successivement pour nos deux structures [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit et [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné.

- [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit

La figure 4-3 ci-dessous représente la barrière de diffusion en énergie calculée pour qu'un [10]CPP droit forme un assemblage supramoléculaire avec un dimère $(C_{59}N)_2$. On remarque que la formation de l'assemblage est exothermique lorsque le [10]CPP se stabilise sur le premier $C_{59}N$. En effet, cette première structure est plus stable de 1.49 eV en énergie par rapport aux deux molécules libres. La formation de la seconde structure, avec le déplacement de l'anneau entre le premier et le deuxième $C_{59}N$, est quant à elle légèrement endothermique avec une barrière de seulement 0.2 eV. En effet, le [10]CPP perd une partie de ses interactions π-π avec le premier $C_{59}N$ lorsqu'il arrive entre les deux azafullerènes. On retrouve ensuite une stabilisation énergétique lorsque l'anneau se trouve sur le deuxième $C_{59}N$. Ces résultats nous montrent que les deux molécules sont fortement liées ensemble. Nous pouvons donc conclure que l'anneau a de fortes chances d'interagir avec le dimère et que sa position peut osciller entre les deux azafullerènes connectés une fois l'assemblage obtenu. Nous allons maintenant

comparer cette barrière de diffusion avec celle que nous avons calculée pour le [10]CPP incliné avec ce même dimère.

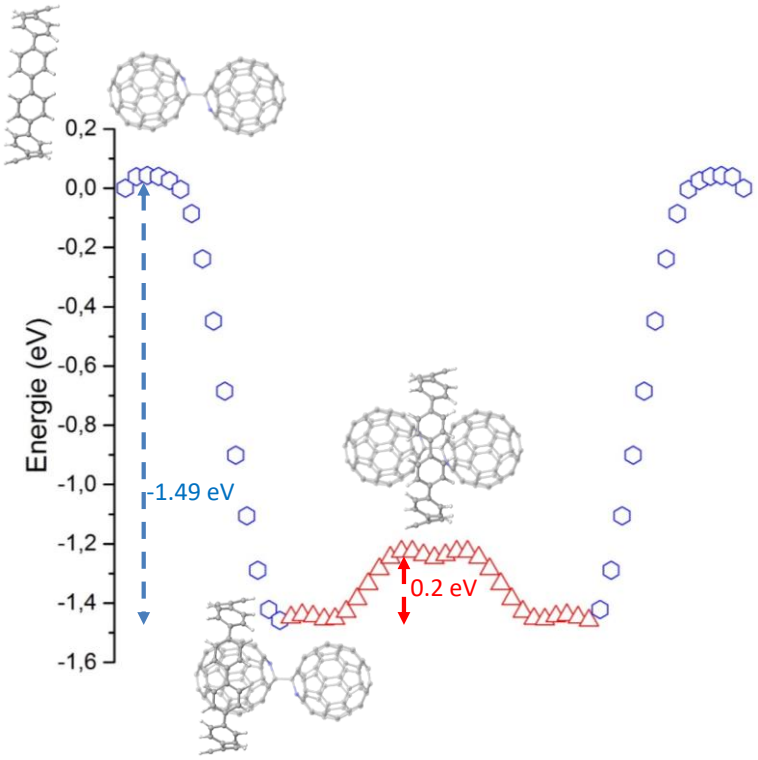



*Figure 4-3 : Graphique représentant la barrière de diffusion en énergie d'un anneau [10]CPP droit sur un dimère $(C_{59}N)_2$ et représentations des structures associées. En bleu : la barrière correspondant à l'insertion d'un [10]CPP sur le dimère. En rouge : la barrière correspondant au passage d'un $C_{59}N$ à l'autre pour un [10]CPP.*

- [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné

Nous avons donc fait la même étude avec un anneau [10]CPP incliné à 62° (figure 4-4) mais nous nous sommes limités ici à l'interaction avec le premier azafullerène. Tout d'abord, on remarque que la barrière de diffusion en énergie se fait en deux temps pour que l'anneau se stabilise sur le premier $C_{59}N$. En effet, le premier minimum est à -0.4 eV tandis que le second se trouve à -1.89 eV. Ainsi, la seconde diminution de la barrière de diffusion est de -1.49 eV en énergie ce qui est identique à la barrière de diffusion de l'assemblage précédent [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit. En ce qui concerne la première diminution de 0,4 eV en énergie, on remarque que cette valeur correspond, dans le tableau 4-1, à la différence entre les énergies de cohésion des assemblages [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit et [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné. On peut donc confirmer ici que cette différence provient uniquement de l'interaction entre les atomes d'hydrogène du [10]CPP incliné et du dimère $(C_{59}N)_2$. Nous n'avons pas calculé dans cette étude la barrière d'énergie pour que l'anneau passe de l'autre côté du dimère mais nous

pensons qu'elle doit être légèrement plus élevée que 0,2 eV qui correspond à la valeur de l'étude précédente. Dans le cas du [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-incliné, nous pensons que cette barrière serait d'environ 0.6 eV, soit 0,4 eV plus élevée que pour le [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit car il faut considérer les interactions supplémentaires des atomes d'hydrogène de l'anneau incliné avec le deuxième $C_{59}N$. Notons que cette valeur de barrière est encore surmontable, en particulier à température ambiante.

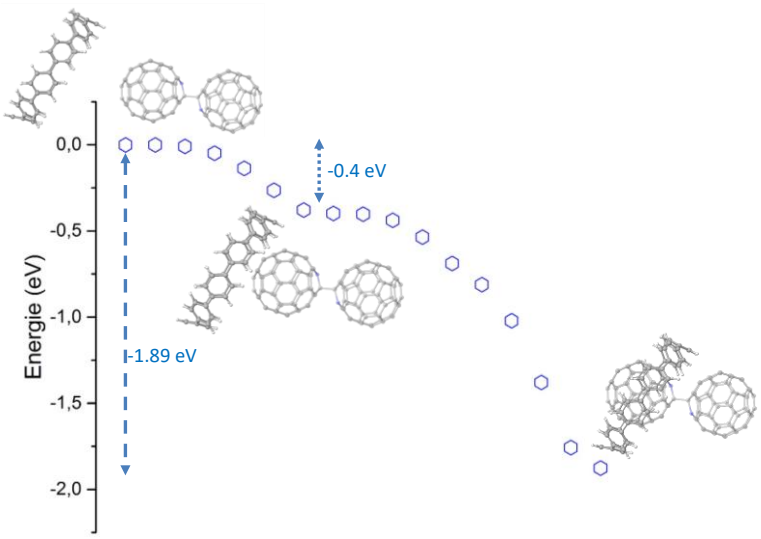



*Figure 4-4 : Graphique représentant la barrière de diffusion en énergie d'un anneau [10]CPP incliné sur un dimère $(C_{59}N)_2$ et représentations des structures associées.*

Remarquons tout de même que les deux études décrites ci-dessus sont des voies métastables viables et proches énergétiquement. Cependant, le chemin en énergie représenté en figure 4-4 nous paraît être meilleur en raison de la prise en compte réaliste des interactions entre les atomes d'hydrogène de l'anneau avec les atomes de carbone du dimère.

### 2.1.3 Interactions ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$

Maintenant que nous avons bien étudié l'interaction entre le [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$, nous allons pouvoir regarder la possibilité d'insérer un deuxième [10]CPP sur ce même dimère. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux données d'énergie de cohésion mais aussi de transfert de charge pour voir l'impact qu'il peut y avoir lors de l'introduction d'un second anneau sur la structure supramoléculaire [10]CPP@$(C_{59}N)_2$. De la même manière que précédemment, nous avons souhaité modéliser les deux assemblages avec des anneaux droits mais aussi avec des anneaux inclinés nommés respectivement « ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-droit » et « ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-incliné ». Cependant, l'étude de ces assemblages par DFT avec le logiciel

AIMPRO a posé quelques difficultés. En effet lors de nos calculs, le complexe ne s'optimisait que vers la structure avec les anneaux droits. Cependant, grâce à notre collaboration avec Denis Jacquemin du laboratoire CEISAM de Nantes, une structure avec les anneaux inclinés a été trouvée et présente d'ailleurs une meilleure stabilité en énergie que la structure que nous avions calculée. La structure $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné a été déterminée en utilisant le logiciel Gaussian et surtout à partir d'une fonctionnelle d'échange-corrélation PCM-PBE0-D3$^{BJ}$ plus complète et qui prend en compte entre autres les interactions de van Der Waals. Nous avons ensuite optimisé de nouveau la structure trouvée par le logiciel Gaussian avec le logiciel AIMPRO et nous trouvons aussi une structure $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné plus stable que la structure $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-droit. Nous nous sommes alors demandé pourquoi nous n'avions pas obtenu la structure avec les anneaux inclinés dès la première optimisation avec le logiciel AIMPRO. La difficulté rencontrée est certainement due à une différence entre les tolérances des deux logiciels sur, par exemple, les énergies et les forces. Nous avons représenté schématiquement sur la figure 4-5 les surfaces d'énergie lors de l'optimisation de la structure avec les deux logiciels. Ainsi, lors de nos premiers calculs avec le logiciel AIMPRO, nous devions être dans un minimum local plat en énergie correspondant à la structure avec les anneaux droits et en présence d'une légère barrière, représentée en rouge sur la figure 4-5(a), qui n'a pu être dépassée pour trouver le minimum global de la structure avec les anneaux inclinés.

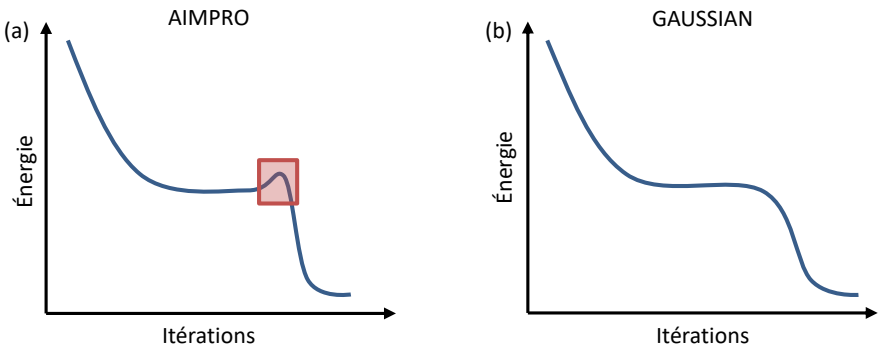



*Figure 4-5 : Schémas représentant les surfaces d'énergie lors de l'optimisation de la structure $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ par le logiciel (a) AIMPRO et (b) Gaussian.*

Dans le tableau 4-2, nous avons fait le choix de présenter les résultats obtenus à partir des calculs issus du logiciel AIMPRO sur les deux assemblages supramoléculaires $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-droit et $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné, ce dernier ayant été initialement optimisé par le logiciel Gaussian. La raison principale de ce choix est que le temps de calculs

nécessaire pour optimiser ce type de structure par le logiciel Gaussian est d'environ 2 mois tandis qu'il ne faut qu'environ une semaine avec le logiciel AIMPRO. De plus, certains calculs comme les barrières de diffusion ne sont pas réalisables avec le logiciel Gaussian. Ainsi, dans le tableau 4-2 nous avons regroupé les énergies de cohésion, la distance moyenne inter-anneaux ainsi que le transfert de charge entre les anneaux [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$ pour les deux structures théoriques stables que nous avons trouvé.

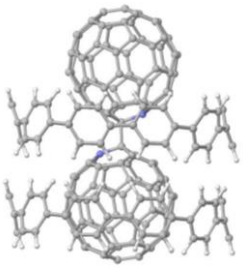
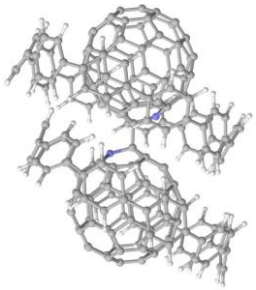
| | $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-droit | $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné |
|---|---|---|
| Structure |  |  |
| Energie de cohésion (eV) | ΔE = -2.15 eV / CPP | ΔE = -2.47 eV / CPP |
| Distance [10]CPP-[10]CPP | $d_{CPP-CPP}$= 5.85 Å | $d_{CPP-CPP}$= 6.18 Å |
| Transfert de charge | $(C_{59}N)_2$=-0.297 e<br>$[10]CPP_1$= 0.189 e<br>$[10]CPP_2$= 0.108 e | $(C_{59}N)_2$=-0.416 e<br>$[10]CPP_1$= 0.228 e<br>$[10]CPP_2$= 0.188 e |

*Tableau 4-2 : Comparaisons de l'énergie de cohésion, de la distance moyenne d'interaction ainsi que le transfert de charge entre les anneaux [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$ pour les assemblages supramoléculaires $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-droit et $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné.*

Pour commencer, on remarque que l'assemblage supramoléculaire avec les anneaux inclinés, à 62° pour le premier et à 68° pour le second, est plus stable en énergie que l'assemblage avec les anneaux droits. En comparant les deux structures, on peut voir que l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné met en jeu des interactions π-π optimales entre les anneaux [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$ car les deux anneaux se trouvent chacun au niveau d'un azafullerène. La différence de stabilité s'explique donc par le fait que pour l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-droit, ces interactions π-π ne sont pas optimales car un des anneaux est en interaction avec le premier $C_{59}N$ alors que le deuxième anneau se trouve au milieu du dimère et n'est donc que peu en interaction avec le second $C_{59}N$. D'autre part, cette différence de stabilité entre les deux assemblages peut aussi s'expliquer par un transfert de

charge plus important dans la structure avec les anneaux inclinés. En ce qui concerne la distance moyenne inter-anneaux, on remarque que les valeurs calculées sont cohérentes avec celles de la partie 2.1.1 traitant les interactions [10]CPP-[10]CPP dans un système périodique unidimensionnel sans dimère. Nous pouvons donc aussi conclure que le dimère n'a pas d'influence sur la distance d'interaction entre les anneaux dans les assemblages $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$.

Ensuite, nous allons nous intéresser plus en détail à l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné car il est plus stable en énergie. Pour cela, nous allons étudier les différentes barrières de diffusion en énergie pour ce système en fonction de la distance des anneaux par rapport au centre du dimère d = 0 Å.

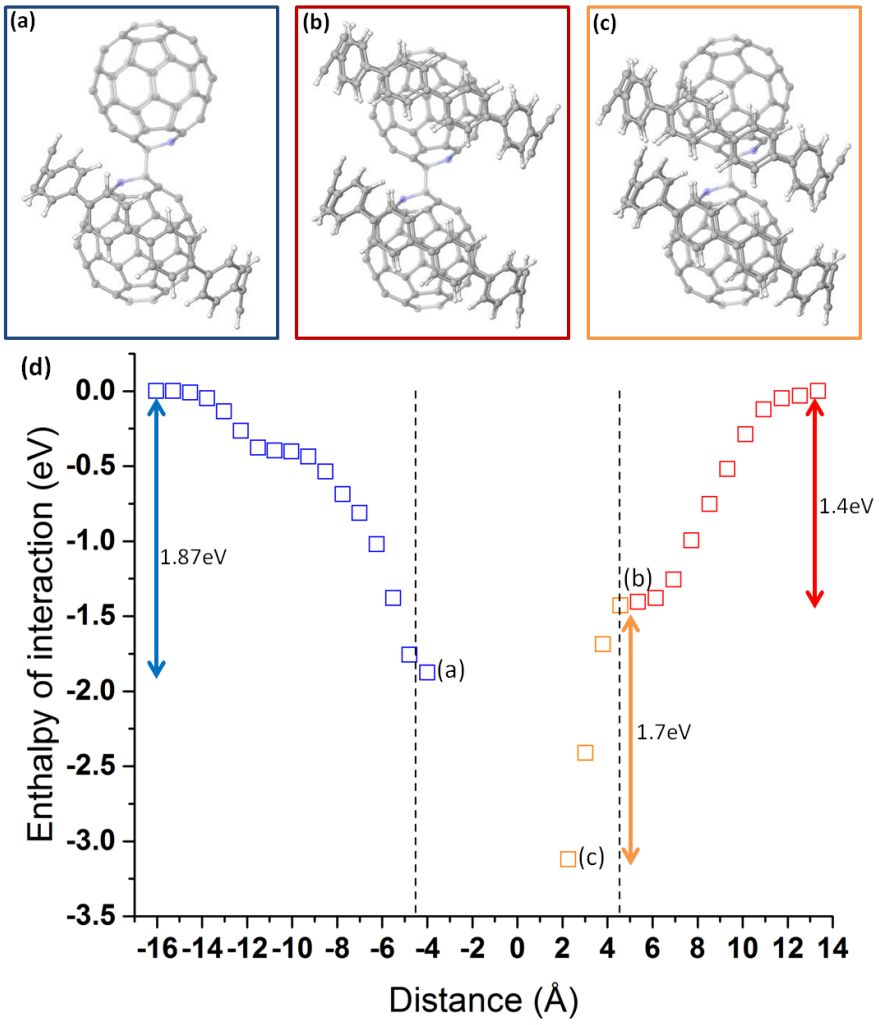



*Figure 4-6 : Graphique représentant les barrières de diffusion en énergie en fonction de la distance des anneaux par rapport au centre du dimère d = 0 Å : (a) pour l'insertion du premier anneau [10]CPP sur le dimère, en bleu, et sa structure associée (voir partie 2.1.2) ; (b) pour l'insertion du second anneau [10]CPP sur le dimère, en rouge, et sa structure associée ; (c) pour le rapprochement des deux anneaux au sein de la structure lorsqu'ils entrent en interaction, en vert, et sa structure associée.*

La première barrière de diffusion de ce système correspond à celle étudiée dans la partie 2.1.2 lors de l'insertion d'un anneau incliné sur un dimère $(C_{59}N)_2$ (figure 4-6(a)). L'autre barrière correspond à l'insertion d'un second anneau incliné sur le dimère (figure 4-6(b)) puis au rapprochement des deux anneaux au sein de la structure lorsqu'ils entrent en interaction (figure 4-6(c)). Tout d'abord lorsque le second [10]CPP est inséré sur le dimère $(C_{59}N)_2$, nos calculs indiquent un premier minimum avec une diminution de 1.4 eV par rapport aux entités seules. Ce minimum correspond à l'interaction du second [10]CPP avec le second azafullerène du dimère (figure 4-6(b)). La valeur énergétique de ce minimum est similaire aux valeurs des minimums calculées pour les assemblages [10]CPP@$(C_{59}N)_2$-droit et [10]CPP@$C_{60}$ (voir partie 2.1.2). Ensuite, on observe un autre minimum lorsque le second anneau se rapproche du premier ce qui induit une diminution de 1.7 eV en énergie (figure 4-6(c)).

En conclusion, nous pouvons résumer les interactions mises en jeu dans les assemblages [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ et ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$ en trois points :

- Les interactions entre le premier azafullerène du dimère et un anneau [10]CPP sont assez semblables aux interactions entre un [10]CPP et un $C_{60}$. Dans les deux cas, il y a une prédominance des interactions π-π entre les deux molécules.
- La position et l'inclinaison du premier anneau [10]CPP avec le second azafullerène du dimère mettent en évidence le transfert de charge et les interactions hydrogène-carbone entre les deux molécules.
- La distance inter-anneaux [10]CPP-[10]CPP au sein de l'assemblage ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-incliné correspond à celle trouvée dans la partie 2.1.1 pour le système périodique unidimensionnel sans dimère. Pour cet assemblage, la position des deux anneaux fait que les interactions hydrogène –hydrogène sont maximisées.

### 2.1.4 Comparaisons des méthodes théoriques

Dans la littérature et dans notre étude plusieurs types de modélisation, avec plus ou moins de précision, ont été réalisés. Dans le tableau 4-3, nous avons regroupé les données d'énergie de cohésion entre les anneaux [10]CPP et le $C_{60}$ ou $(C_{59}N)_2$ obtenues par les différentes méthodes de calculs sur les assemblages [10]CPP@$C_{60}$, [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ et ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$. En ce qui concerne les données de la littérature, nous ne pouvons les comparer qu'à nos données obtenues pour la structure [10]CPP@$C_{60}$[187,228]. D'autre part, les trois calculs d'énergie de

cohésion sur les différents assemblages supramoléculaires ont été réalisés par méthode LDA avec le logiciel AIMPRO, lors de ma thèse, et par méthode GGA/PCM-PBE0-D3$^{BJ}$ avec le logiciel Gaussian09 grâce à notre collaboration avec le Dr. Denis Jacquemin. Pour l'assemblage [10]CPP@$C_{60}$, les calculs utilisant la méthode LDA donnent une énergie de cohésion de -1.46 eV ce qui est proche des valeurs de la littérature et de la valeur obtenue avec le logiciel Gaussian. Pour la suite des calculs, nous avons donc choisi de continuer avec la méthode LDA. En effet, les erreurs induites par l'approximation sur les termes laplaciens dans les fonctionnelles GGA sont partiellement compensées dans les calculs LDA, ce qui donne une meilleure approximation des interactions entre deux molécules surtout dans le cas des systèmes π-conjugués[235]. À titre de comparaison, la série de calculs GGA/PBE0-D3$^{BJ}$, incluant les forces de dispersion et le modèle de solvant PCM, montrent des valeurs d'énergie de cohésion proches de celles obtenues par nos calculs LDA.

| **Méthode de calcul** | [10]CPP@$C_{60}$ | [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ | $([10]CPP)_2$@$(C_{59}N)_2$ |
|---|---|---|---|
| | Énergie de cohésion (eV) | | |
| LDA | 1.46 | 1.89 | 2.47 |
| PCM-PBE0-D3$^{BJ}$ | 1.89 | 2.12 | 2.03 |
| M06-2X/6-31G* | 1.79 | | |
| M06-2X/6-31G(d)<br>B3LYP/DFT-D3/6-31G(d) | 1.70 | | |

*Tableau 4-3 : Comparaisons de l'énergie de cohésion entre les anneaux [10]CPP et le $C_{60}$ ou $(C_{59}N)_2$ pour les assemblages [10]CPP@$C_{60}$, [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ et $([10]CPP)_2$@$(C_{59}N)_2$ en fonction de la méthode de calculs utilisée.*

Dans la partie 2.1 de ce chapitre, nous avons fait la prédiction théorique d'un assemblage supramoléculaire composé d'un dimère d'azafullerènes $(C_{59}N)_2$ et de deux anneaux [10]CPP. Nous avons pu voir que les interactions présentes dans cet assemblage sont de différentes natures et qu'elles permettent la stabilité du complexe. En effet, les interactions π-π, les interactions hydrogène-carbone entre le [10]CPP et le dimère ainsi que le transfert de charge entre les deux molécules sont très présents au sein de cet assemblage. Nous avons aussi pu prédire qu'il n'y avait pas de barrière en énergie lorsque l'anneau [10]CPP entre en interaction avec le dimère ce qui favorise grandement la formation d'un tel assemblage. Enfin, la distance d'interaction moyenne entre les deux anneaux dans cet assemblage est similaire à celle d'un

système périodique unidimensionnel sans dimère ce qui montre que le dimère n'a pas d'influence sur ce paramètre.

En conclusion, nous avons montré l'utilité du dimère $(C_{59}N)_2$ pour mettre deux anneaux [10]CPP en interaction et former un assemblage supramoléculaire $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Nos calculs ont d'ailleurs montré que l'assemblage le plus stable est constitué de deux anneaux inclinés, à 62° et 68°, et chacun en interaction avec un azafullerène. L'inclinaison des anneaux apporte cependant l'inconvénient d'empêcher la formation d'un assemblage supramoléculaire possédant trois anneaux [10]CPP. Suite à ces travaux, des questions se posent encore sur le type de rotation qu'adopte l'anneau autour du dimère mais aussi sur les mouvements de translation des [10]CPP par rapport au dimère. Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire la synthèse expérimentale et les caractérisations de cet assemblage.

## 2.2 Synthèse, caractérisations expérimentales & analyses par DFT

La section expérimentale de cette étude n'a pas été réalisée par notre laboratoire. En effet, nous allons décrire ici la synthèse de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ ainsi que les caractérisations faites par nos collaborateurs Hermann A. Wegner de l'Université de Giessen en Allemagne et Nikos Tagmatarchis au National Hellenic research foundation en Grèce. Dans cette partie du chapitre, nous allons essayer d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus par nos partenaires grâce à nos outils de modélisation.

### 2.2.1 Synthèse

La synthèse de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ a été réalisée en mélangeant les anneaux [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$ dans du toluène. La complexation de l'assemblage a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible et aussi par spectrofluorométrie. La figure 4-6 présente le graphique obtenu par la méthode de Job[236] pour déterminer le rapport stœchiométrique entre les deux entités. La figure montre en effet le suivi de l'absorbance générée à 340 nm en fonction du ratio $[(C_{59}N)_2]/\{[[10]CPP]+[(C_{59}N)_2$. Par analyse de la courbe, on remarque que le maximum est obtenu pour un ratio 0.3 ce qui confirme totalement la stœchiométrie de deux anneaux [10]CPP pour un dimère $(C_{59}N)_2$. Nos collaborateurs nous ont indiqué que le facteur de coopération entre les anneaux est d'une valeur supérieure à 1.45 ce qui favorise les interactions attractives entre les deux anneaux. Ces résultats sont bien en adéquation avec le

fait qu'il n'est pas possible d'avoir une conformation pour laquelle chaque anneau [10]CPP réside indépendamment sur les deux azafullerènes du dimère.

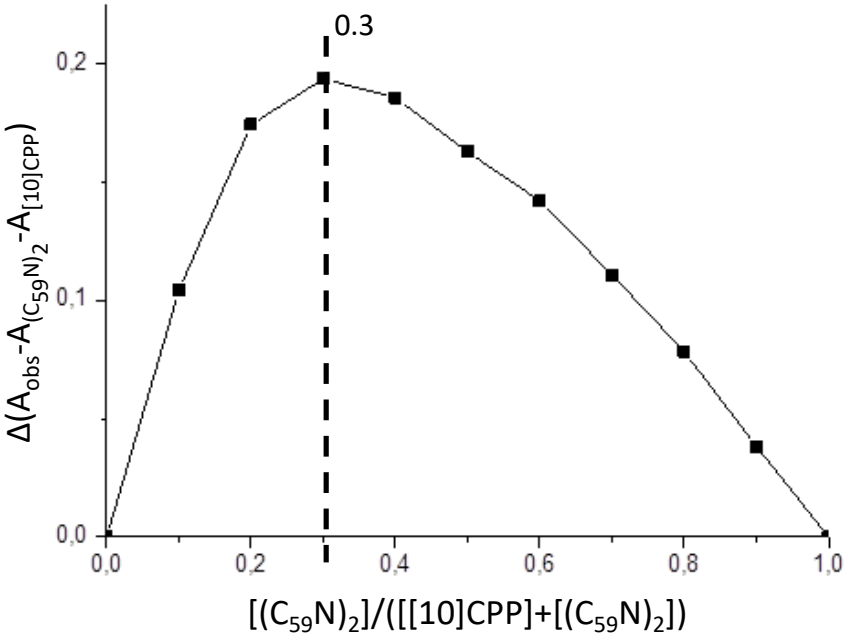



*Figure 4-7 : Graphique obtenu à partir de la méthode de Job et représentant le suivi de l'absorbance générée à 340 nm en fonction du ratio $[(C_{59}N)_2]/\{[[10]CPP]+[(C_{59}N)_2]\}$ par spectrophotométrie UV-Visible pour des solutions de concentration $10^{-5}$ mol/L.*

### 2.2.2 Caractérisation par spectroscopie RMN $^1$H

Pour compléter l'étude par spectrophotométrie UV-Visible, une étude par spectroscopie de résonnance magnétique nucléaire (RMN) $^1$H a été réalisée par l'équipe d'Hermann A. Wegner sur l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Cette étude a été faite pour des températures comprises entre -40 °C et 30 °C (figure 4-8(a)). Le spectre RMN-$^1$H à 30 °C présente un pic à 7.65 ppm qui correspond aux anneaux [10]CPP et une large bande entre 7.75 et 7.50 ppm ce qui est caractéristique d'un comportement dynamique. Comme le montre la figure 4-8(b)-(i), les anneaux [10]CPP ont, à cette température, des mouvements de rotation et de translation indépendants. Après refroidissement de la température, on remarque que le spectre RMN-$^1$H à 0 °C présente deux nouveaux signaux distincts, encore un peu larges, correspondant aux anneaux [10]CPP autour du dimère $(C_{59}N)_2$ notés $[10]CPP@(C_{59}N)_2$ sur la figure. Ces signaux sont respectivement attribués aux protons pointant vers l'intérieur et vers l'extérieur du dimère. Dans ce cas, les anneaux [10]CPP translatent difficilement mais ont toujours un mouvement de rotation indépendant (figure 4-8(b)-(ii)). Lorsque les spectres sont faits à une température plus basse telle que -40 °C, les pics du $[10]CPP@(C_{59}N)_2$ s'affinent et apparaissent

à 7.64 et 7.50 ppm. L'affinement de ces pics indique une absence totale de translation des anneaux [10]CPP tandis que leur mouvement de rotation devient couplé (figure 4-8(b)-(iii)). Enfin pour des températures inférieures à -40 °C, les pics observés sont encore plus fins ce qui est caractéristique d'une structure stable sans rotation et sans translation des anneaux (figure 4-8(b)-(iv)).

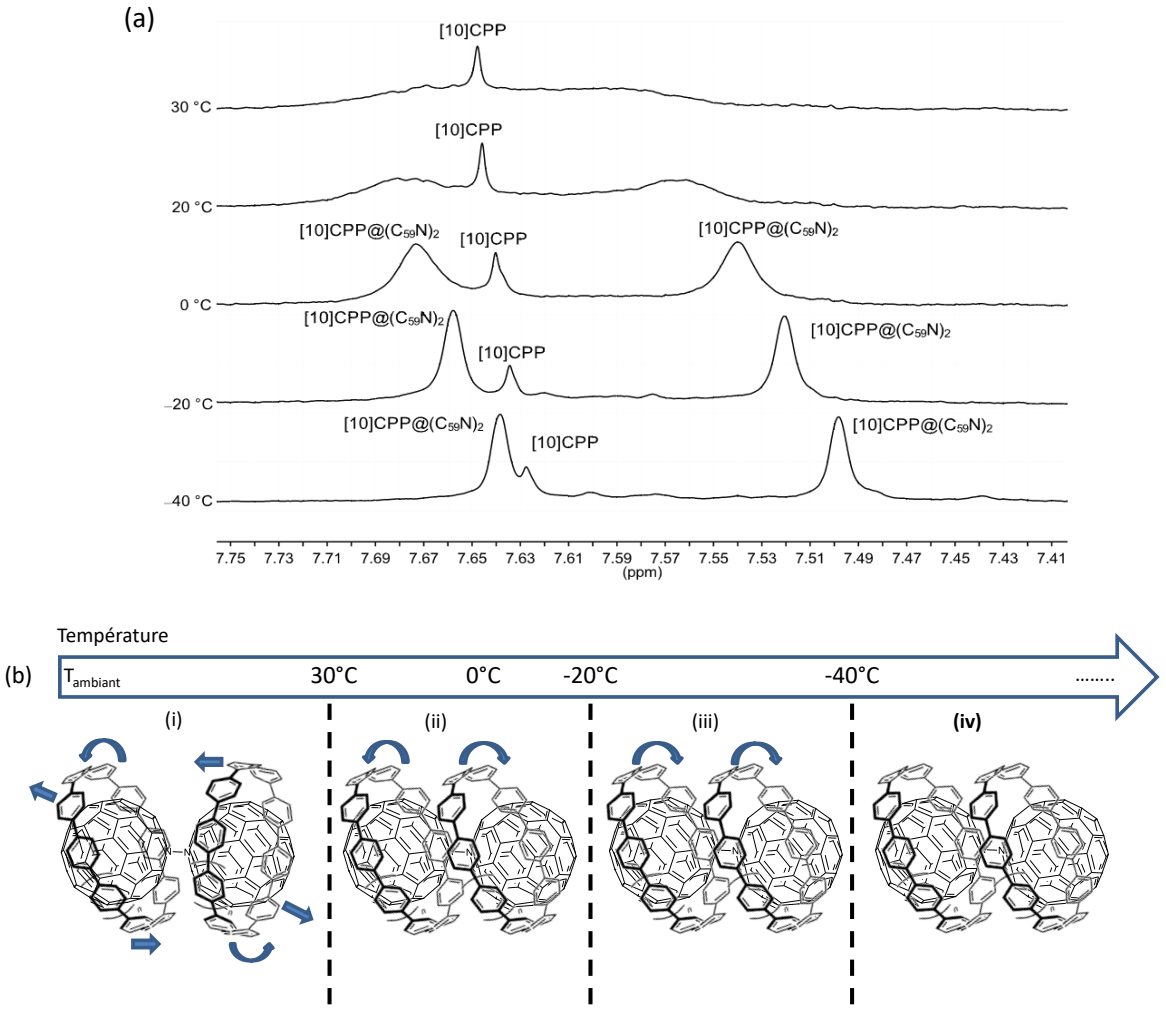



*Figure 4-8 : (a) Spectres RMN-$^1$H de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ en fonction de la température, entre -40°C et 30°C. (b) Schémas représentant le mouvement des deux anneaux [10]CPP au sein de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ en fonction de la température : (i) les [10]CPP ont des mouvements de rotation et de translation indépendants ; (ii) les [10]CPP translatent difficilement et ont un mouvement de rotation indépendant ; (iii) les [10]CPP translatent difficilement et ont un mouvement de rotation couplé ; (iv) le système est dans un minimum stable sans rotation et sans translation.*

### 2.2.3 Mesures électrochimiques

L'équipe de Nikos Tagmatarchis a réalisé les mesures électrochimiques par voltammétrie différentielle pulsée (DPV) afin d'établir les propriétés d'oxydoréduction de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Ces mesures ont été effectuées dans une cellule à trois électrodes, avec

du carbone vitreux comme électrode de travail et un fil de platine comme électrode auxiliaire et pseudo-électrode de référence. La solution d'ortho-dichlorobenzène (o-DCB) utilisée pour les mesures contient l'électrolyte de support tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBA_4PF_6$) à 0.1 M.

Nous avons représenté sur la figure 4-9 les mesures DPV qui ont été réalisées sur l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ obtenu à partir de différents ratios $[10]CPP:(C_{59}N)_2$. Notons que les potentiels électrochimiques présentés dans cette partie ont été calculés par rapport au ferrocène, avec $Fc^+/Fc = 0.40$ V. Tout d'abord lorsque l'anneau [10]CPP est libre dans l'o-DCB, c'est à dire pour un ratio 1:0, on observe un pic d'oxydation à 0.88 V (figure 4-9 en noir). Puis après ajout de dimère $(C_{59}N)_2$, pour obtenir un ratio 1:0.25, on observe un élargissement de ce pic d'oxydation (figure 4-9 en gris foncé). Enfin, au fur et à mesure que le ratio augmente en $(C_{59}N)_2$, respectivement 1:1 et 1:2, on remarque un dédoublement du pic d'oxydation précédent avec des pics à 0.68 V et 0.84 V (figure 4-9 en gris clair et rouge). De plus lorsque le dimère est ajouté en excès, on remarque que le pic à 0.68 V devient plus intense que celui à 0.84 V (figure 4-9 en rouge).

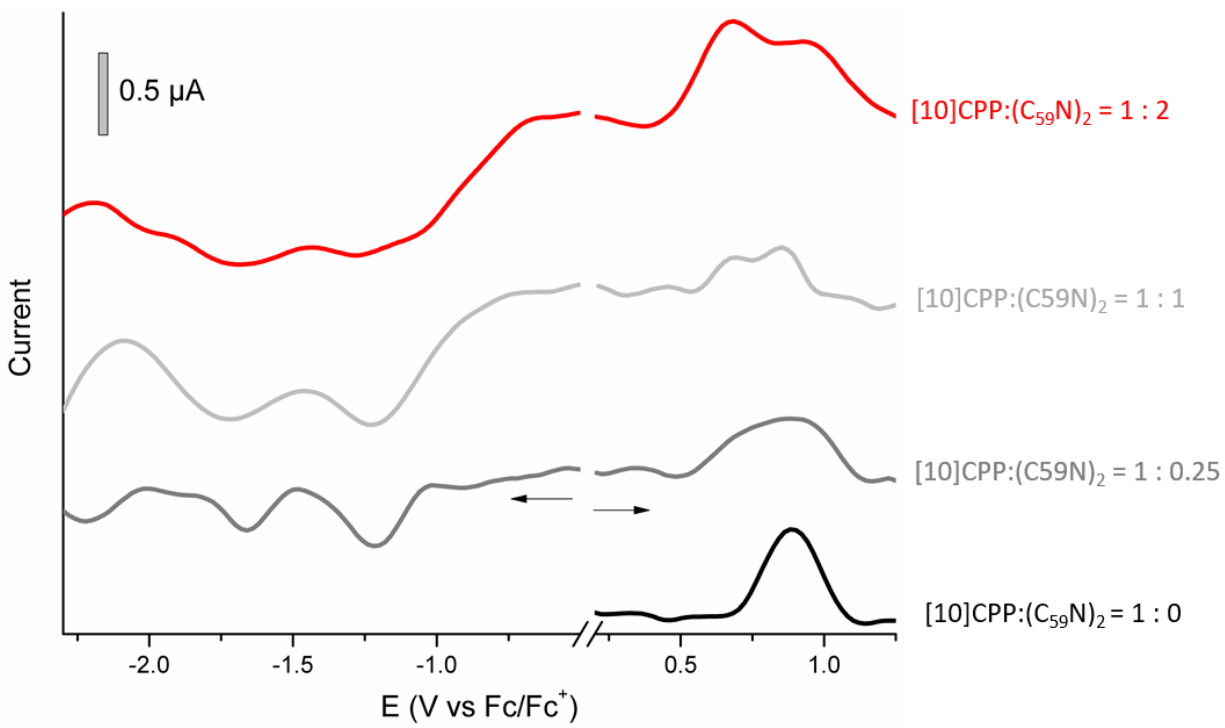



*Figure 4-9 : Graphique représentant les mesures DPV réalisées sur l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ obtenu à partir des différents ratios $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ dans le solvant o-DCB. En noir, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:0. En gris foncé, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:0.25. En gris clair, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:1. En rouge, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:2.*

Les observations présentées ci-dessus peuvent être interprétées de la manière suivante. Le potentiel d'oxydation du [10]CPP est décalé cathodiquement d'environ 40 mV une fois l'assemblage formé ce qui montre que le [10]CPP est plus facilement oxydable lorsqu'il interagit avec le dimère. Ces résultats confirment donc aussi la présence d'un transfert de charge du [10]CPP vers le dimère que nous avions mis en évidence avec les études théoriques. Notons que les valeurs des pics d'oxydation observés lors de la formation de l'assemblage sont à 0.84 V et 0.68 V correspondant respectivement à l'oxydation du premier et du second anneau [10]CPP introduit sur le dimère. D'autre part, des pics correspondant aux ondes de réduction centrée sur le dimère ont également été identifiés sur les voltammètres, de la figure 4-9, à -1.21 V, -1.66 V et -2.22 V. Pour des concentrations élevées en dimère, des agrégats se forment de sorte que ces pics deviennent peu voire non résolus (figure 4-9, en rouge). Notons que les pics de réduction sont décalés anodiquement par rapport à ceux qui ont été déterminés, par nos partenaires, pour le dimère libre ce qui explique que le processus de réduction du dimère est plus facile lorsqu'il est complexé avec le [10]CPP. En comparaison, ce type d'étude avait été réalisé pour l'assemblage d'un [10]CPP avec un $C_{60}$ et les potentiels d'oxydoréduction restaient inchangés même après formation du complexe[187,210].

Expérimentalement, nous avons donc observé la présence d'un transfert de charge entre les anneaux [10]CPP et le dimère $(C_{59}N)_2$ ce qui peut être confirmé par nos calculs théoriques. Pour calculer le transfert de charge dans les assemblages, nous avons fait une analyse Mulliken qui est basée sur une méthode de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ce qui nous permet d'obtenir une estimation des charges atomiques partielles sur chaque atome. Nous avons regroupé les résultats de nos calculs dans le tableau 4-4 pour les transferts de charge de différents assemblages que nous avons déjà en parti présenté dans ce chapitre. Le premier [10]CPP qui est introduit sur le dimère est nommé « CPP-1 » et le second « CPP-2 ».

On peut voir dans le tableau 4-4 que la structure $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$-incliné, qui est pour rappel la structure la plus stable, présente un fort transfert de charge entre les anneaux [10]CPP et le dimère. De plus, on remarque que le transfert de charge entre le CPP-2 et le dimère est plus élevé que celui avec le CPP-1 ce qui a aussi été observé expérimentalement par nos collaborateurs.

| | Transfert de charge | | | |
|---|---|---|---|---|
| | [10]CPP@$C_{60}$ | [10]CPP@$(C_{59}N)_2$ | ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-droit | ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-incliné |
| $C_{60}/(C_{59}N)_2$ | -0.152 e | -0.154 e | -0.297 e | -0.416 e |
| CPP-1 | 0.152 e | 0.154 e | 0.108 e | 0.188 e |
| CPP-2 | | | 0.189 e | 0.228 e |
| Somme | 0 | 0 | 0 | 0 |

*Tableau 4-4 : Comparaisons du transfert de charge entre les anneaux et le fullerène associé dans les assemblages [10]CPP@$C_{60}$, [10]CPP@$(C_{59}N)_2$, ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-droit et ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-incliné.*

En conclusion, nous avons mis en évidence que le transfert de charge calculé ci-dessus pour la structure ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$-incliné est en accord avec le décalage électrochimique vu expérimentalement. D'ailleurs, la présence de deux pics d'oxydation à des valeurs de potentiel différentes pour le CPP-1 et le CPP-2 confirme l'asymétrie de charge entre les deux anneaux [10]CPP. Ces résultats induisent un model polarisé qui peut être écrit de la façon suivante : [10]CPP$^{\delta+}\supset(C_{59}N)_2^{\delta-}\subset$[10]CPP$^{\delta++}$. En effet, le dimère d'azafullerènes peut être considéré comme un accepteur d'électron alors que les cycles benzéniques des anneaux seront plutôt considérés comme des faibles donneurs d'électrons.

### 2.2.4 Étude par spectrofluorométrie

Afin de regarder les interactions électroniques présentes entre les anneaux [10]CPP et le dimère dans notre assemblage supramoléculaire, une étude par spectrofluorométrie a été réalisée par nos partenaires grecs. Nous avons représenté sur la figure 4-10 les spectres d'émission, pour $\lambda_{exc}$ = 340 nm, de l'assemblage ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$ obtenu à partir de différents ratios [10]CPP:$(C_{59}N)_2$ dans le toluène.

Tout d'abord, la molécule [10]CPP seule, c'est à dire pour un ratio 1:0, présente une émission caractéristique due aux différents niveaux vibratoires de son état fondamental. Après complexation avec le dimère $(C_{59}N)_2$, on observe une diminution globale de l'intensité de la bande d'émission du [10]CPP. De plus, l'ajout de dimère entraîne une diminution et un déplacement hypsochrome de la bande d'émission centrée à 472 nm de 2, 3 et 7 nm pour respectivement un ajout de 0.5, 1 et 2 équivalents de dimère. Ces résultats prouvent le développement efficace des interactions électroniques entre les deux espèces dans le complexe formé à l'état excité. De plus, nous n'avons pas observé d'émission dans la gamme

proche infra-rouge, c'est-à-dire entre 800 et 950 nm, correspondant à l'émission de l'azafullerène[101,102] ce qui implique un transfert d'énergie singulet-singulet des anneaux [10]CPP vers le dimère.

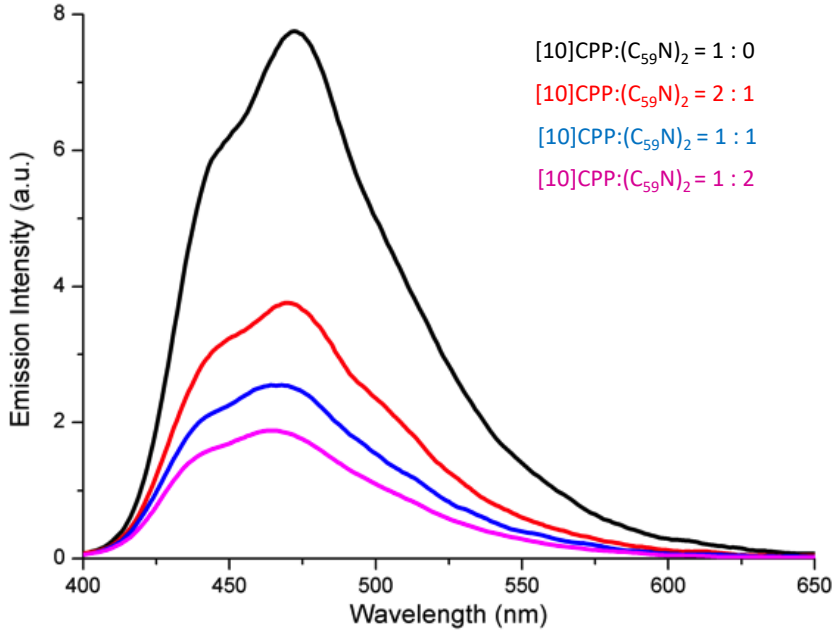



*Figure 4-10 : Spectres d'émission à l'état stationnaire ($\lambda_{exc}$ = 340 nm) de l'assemblage ($[10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ obtenu à partir des différents ratios $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ dans le toluène (c = $5.10^{-7}$ mol/L). En noir, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:0. En rouge, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 2:1. En bleu, le ratio $[10]CPP:(C_{59}N)_2$ = 1:1. En violet, le ratio [10]CPP:(C59N)2 = 1:2.*

D'autre part, les propriétés électroniques de nos assemblages peuvent être extraites de nos calculs et en particulier la position du gap optique. Sur la figure 4-11, nous avons représenté la position des niveaux HOMO et LUMO de l'anneau [10]CPP, du dimère $(C_{59}N)_2$ ainsi que du complexe $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ formé. Tout d'abord, on remarque un dédoublement des niveaux HOMO et LUMO des anneaux [10]CPP lorsqu'ils forment un complexe avec le dimère. Ces résultats renforcent l'idée que la formation des deux pics d'oxydation par électrochimie (partie 2.2.3) est due à l'assemblage. D'autre part, le décalage en énergie des niveaux HOMO et LUMO du dimère lors de la complexation est surement dû à un effet du confinement de la molécule par les deux anneaux [10]CPP.

Les spectres d'émission de l'assemblage $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ ont montré un déplacement hypsochrome de la bande d'émission du [10]CPP et nous avons montré, par le calcul, que le gap électronique HOMO/LUMO des anneaux interagissant avec le dimère est plus grand que celui du [10]CPP seul. En effet, on observe un décalage de 4.3 nm vers le bleu dans l'espace HOMO-LUMO. Pour mieux confirmer les résultats expérimentaux, il faudrait faire un calcul de

type TDDFT qui est trop coûteux pour un complexe de cette taille. Nos calculs par LDA montrent cependant un changement par rapport aux niveaux HOMO et LUMO vers une tendance cohérente mais ce n'est pas un support suffisant pour affirmer nos hypothèses.

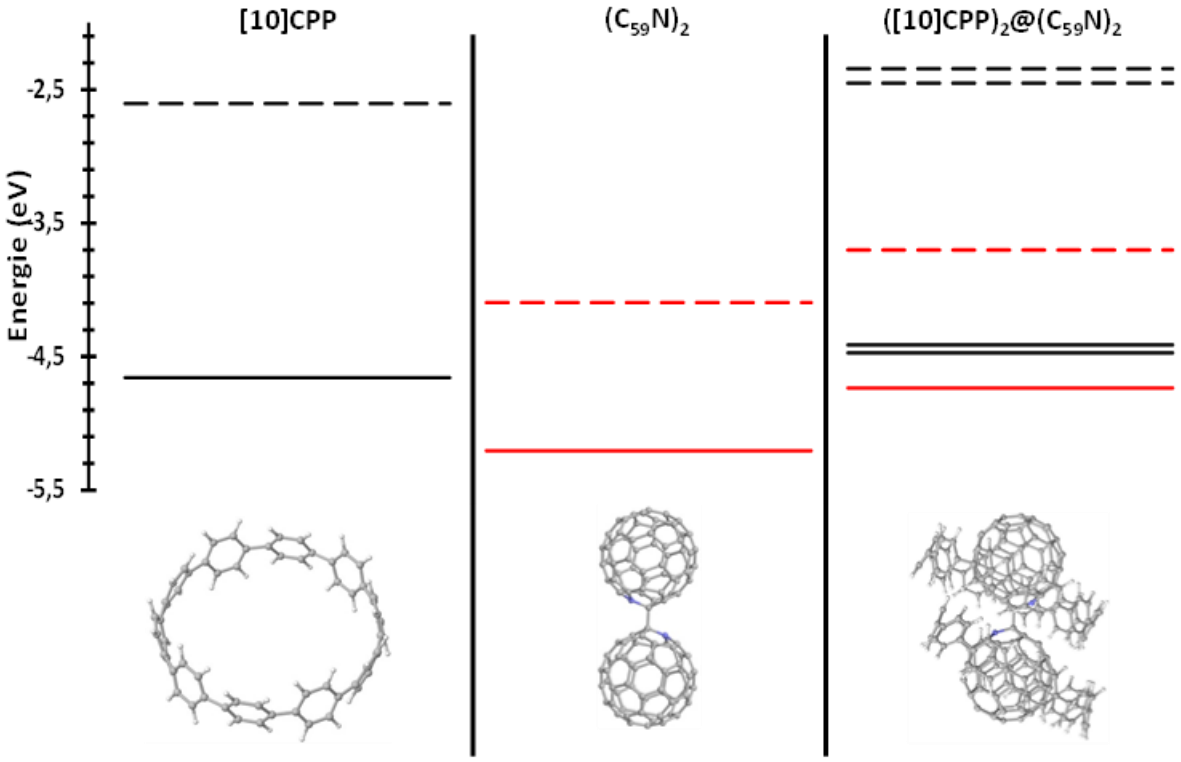



*Figure 4-11 : Variation des eigenvalues des niveaux HOMO (en trait plein) et LUMO (en trait pointillé) pour l'anneau [10]CPP libre, le dimère $(C_{59}N)_2$ et le complexe $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$. Seuls les niveaux HOMO-LUMO pour chaque sous-unité sont affichés, notons qu'il existe des niveaux supplémentaires pour le complexe $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ non représentés ici.*

Dans cette partie expérimentale, nous avons démontré que le complexe $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ se formait bien, grâce au suivi UV-Visible, lors de la réaction de complexation. Grâce à l'analyse par spectroscopie RMN-$^1$H, nous avons observé le caractère dynamique de notre complexe et notamment la présence d'interactions entre les deux anneaux. D'autre part, les mesures électrochimiques ont montré la présence d'un transfert de charge entre les anneaux et le dimère au sein de l'assemblage. Puis, un déplacement hypsochrome de la bande d'émission du [10]CPP lors de la formation de l'assemblage a été observé par spectrofluorimétrie. Enfin, les calculs théoriques que nous avons réalisé corroborent les observations expérimentales.

## 2.3 Conclusions

En conclusion, dans cette étude nous avons associé la théorie et l'expérience. Nous avons d'abord prédit théoriquement la structure de l'assemblage supramoléculaire entre un dimère

$(C_{59}N)_2$ et deux anneaux [10]CPP. L'assemblage le plus stable énergétiquement est constitué de deux anneaux inclinés en interaction autour du dimère. Pour obtenir par calcul cette structure, une collaboration avec le laboratoire CEISAM à Nantes a été faite pour modéliser plus précisément, par le logiciel Gaussian, les interactions qui régissent au sein du complexe. Nous avons aussi regardé les interactions présentes entre un anneau [10]CPP et un dimère afin de mieux comprendre la formation du complexe $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$ grâce aux calculs des barrières d'énergie.

D'autre part, la collaboration avec Hermann A. Wegner de l'Université de Giessen en Allemagne et Nikos Tagmatarchis au National Hellenic research foundation en Grèce nous a permis de synthétiser ce complexe qui a été caractérisé par spectroscopie RMN-$^1$H, électrochimie et spectrofluorimétrie. Ces analyses nous ont apporté un grand nombre de résultats que nous avons corrélé à nos calculs sur la structure optimisée de l'assemblage.

L'intérêt principal de cette étude réside sur le fait d'utiliser un support, ici le dimère d'azafullerènes $(C_{59}N)_2$, pour mettre en interaction deux anneaux [10]CPP. En effet, le fait de mettre en interaction deux anneaux est un point important pour la suite de cette thèse car nous désirons fonctionnaliser nos anneaux pour ensuite les connecter entre eux selon une orientation et un alignement bien définis. Ici, nous avons utilisé le dimère d'azafullerènes en raison de sa spécificité de taille car il s'insère parfaitement dans un anneau [10]CPP, c'est donc un très bon modèle pour regarder comment deux anneaux interagissent entre eux.

## 3 Supports envisagés pour l'anneau [8]CPP

Suite à l'étude précédente sur l'assemblage supramoléculaire $([10]CPP)_2@(C_{59}N)_2$, une nouvelle problématique se pose. En effet, l'anneau [10]CPP, utilisé pour cet assemblage, n'est pas l'anneau [n]CPP le plus facile à synthétiser ni à fonctionnaliser. En effet dans la littérature, beaucoup d'études indiquent qu'un anneau [n]CPP de type [8]CPP est plus intéressant selon ce point de vue[197,237]. Cependant, aucune étude de la littérature mentionne l'utilisation d'un anneau [8]CPP pour former des assemblages supramoléculaires. Effectivement, le fullerène $C_{60}$ est trop volumineux pour être encapsulé à l'intérieur de l'anneau [8]CPP ce qui sera expliqué plus en détail dans le chapitre 6. Aujourd'hui, il n'y a donc pas de support étudié de taille spécifique pour mettre en interaction face à face des anneaux [8]CPP. Ici, nous allons

donc essayer de trouver des molécules pouvant correspondre à cet anneau pour former des complexes supramoléculaires.

Tout d'abord, l'anneau [8]CPP a un diamètre de 10.86 Å et il est important que la distance entre les anneaux et le support utilisé, pour former l'assemblage supramoléculaire, soit comprise entre 3 et 3.5 Å pour respecter la bonne spécificité en taille. Dans notre cas, il faudrait donc utiliser un composé ayant un diamètre compris entre 3.86 et 4.86 Å. De plus, nous devons prendre en compte la nécessité d'avoir un support ayant une longueur comprise entre 10.1 et 10.3 Å selon l'axe z centré sur l'anneau prenant en compte l'épaisseur de deux anneaux et la distance inter-anneaux déterminée précédemment. Une des solutions possibles serait d'utiliser un dimère de façon analogue à l'étude précédente mais composé de molécules de plus petit diamètre. Enfin, il serait préférable d'étudier un support composé d'atomes de carbone $sp^2$, afin d'avoir des interactions π-π entre le CPP et le dimère, ou d'atomes de carbone $sp^3$ lié à des atomes d'hydrogène pour avoir des interactions H- π.

## 3.1 Interactions [8]CPP@adamantane

### 3.1.1 Molécule adamantane

L'adamantane a pour formule brute $C_{10}H_{16}$ et c'est la molécule la plus simple des diamantoïdes car sa structure adopte le même état d'hybridation du carbone $sp^3$ que le diamant (chapitre 2). Cette molécule a été découverte dans la nature et plus particulièrement dans le pétrole en 1933[238] puis a été synthétisée en 1941 par Vladimir Prelog[52,239]. La structure de ce composé est représentée en figure 4-12 et son diamètre est de 4.97 Å ce qui est un peu plus grand que le diamètre envisagé pour nos assemblages supramoléculaire mais tout de même dans une limite acceptable.

L'intérêt de cette molécule est de pouvoir l'étudier sous forme de dimère. En effet, la molécule 1.1'-biadamantane[240,241], de formule brute $C_{20}H_{30}$, est constituée de deux molécules d'adamantane connectées par une liaison C-C (figure 4-12). D'un point de vue structural, ce dimère semble être un peu petit, avec une longueur de 9.04 Å, pour espérer faire interagir deux anneaux [8]CPP. Malgré cela, nous allons regarder l'interaction des anneaux [8]CPP avec ce dimère pour voir si elle est suffisante pour rendre la formation de cet assemblage supramoléculaire favorable.

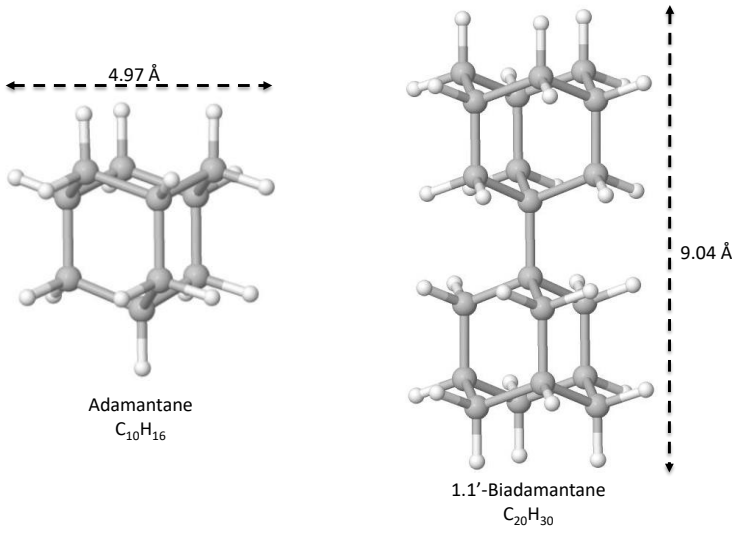



*Figure 4-12 : Représentations de la structure des molécules adamantane $C_{10}H_{16}$ et 1.1'-biadamantane $C_{20}H_{30}$.*

### 3.1.2 Interactions [8]CPP@1.1'-biadamantane

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à l'insertion d'un anneau [8]CPP autour du dimère 1.1'-biadamantane. L'anneau sera étudié selon deux positions différentes, c'est à dire autour d'un des monomères d'adamantane et au milieu du dimère que l'on appellera respectivement « décalé » et « centré ». Nous avons calculé l'énergie de cohésion correspondant à la différence d'énergie totale entre les molécules libres et l'assemblage formé. Le tableau 4-5 regroupe les structures et l'énergie de cohésion de ces deux assemblages.

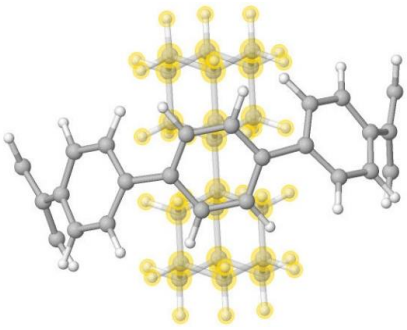
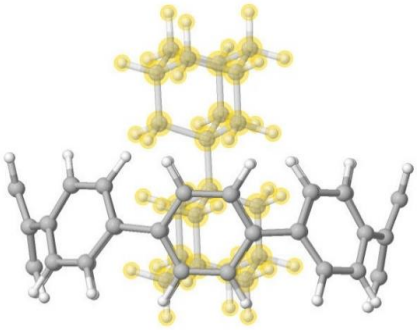
| | [8]CPP@1.1'-biadamantane CPP centré | [8]CPP@1.1'-biadamantane CPP décalé |
|---|---|---|
| Structure |  |  |
| Énergie de cohésion | -1.41 eV | -1.21 eV |

*Tableau 4-5 : Récapitulatif des structures et de l'énergie de cohésion de deux assemblages [8]CPP@1.1'-biamantane avec un anneau [8]CPP centré ou décalé.*

Tout d'abord, on remarque que l'énergie de cohésion de l'assemblage « centré » est 0.2 eV plus importante que celle de l'assemblage « décalé ». De plus, l'énergie d'interaction entre le [8]CPP-centré et le dimère 1.1'-biadamantane est dans le même ordre de grandeur que l'énergie d'interaction entre le [10]CPP et le $C_{60}$. D'un point de vue structural, les CPPs « centré » et « décalé » sont inclinés respectivement à 82° et 85° par rapport à l'axe du dimère. Lorsqu'on compare l'anneau [8]CPP autour du dimère à l'anneau [8]CPP libre, on remarque que l'angle dièdre moyen entre les cycles benzéniques augmente d'environ 3° pour favoriser les interactions entre les atomes d'hydrogène du CPP et les atomes d'hydrogène du dimère. De plus, la distance moyenne de ces interactions est identique pour les deux structures étudiées avec une valeur de 2.9 Å. Nous pouvons donc dire qu'ici les interactions sont maximisées ce qui est prometteur dans le cadre d'une complexation. En ce qui concerne le transfert de charge de l'anneau [8]CPP vers le dimère, la valeur calculée pour les deux structures est d'environ -0.11 e. Ce transfert de charge est similaire à celui trouvé pour l'assemblage [10]CPP@$C_{60}$ lorsque nous considérons le transfert de charge par cycle benzénique. Nous allons maintenant regarder l'évolution de cet assemblage après l'ajout du second anneau [8]CPP autour du dimère.

### 3.1.3 Interactions ([8]CPP)$_2$@1.1'-biadamantane

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à l'insertion de deux anneaux [8]CPP autour du dimère 1.1'-biadamantane. Cependant du fait de la faible longueur du dimère, la distance moyenne entre les deux anneaux, d'une valeur de 5.75 Å, dans l'assemblage supramoléculaire est limitée. Malgré cela, nous avons réussi à obtenir par calcul une structure complètement optimisée. Ici, la distance inter-anneaux est plus faible que la distance entre deux anneaux libres qui était de 5.82 Å dans la partie 2.1.1 de ce chapitre. Nous avons regroupé la structure et les principales informations concernant l'assemblage ([8]CPP)$_2$@1.1'-biadamantane dans le tableau 4-6.

Tout d'abord, l'énergie de cohésion du ([8]CPP)$_2$@1.1'-biadamantane est de -1.72 eV/CPP qui est plus stable de 0.3 eV/CPP par rapport à l'assemblage [8]CPP@1.1'-biadamantane. La distance inter-anneaux étant faible, les interactions H-H entre anneaux sont beaucoup plus présentes ce qui peut expliquer en partie la diminution de l'énergie de cohésion. De plus, cette plus petite distance inter-anneaux engendre aussi une modification de leur angle dièdre moyen avec une augmentation entre 5° et 8° permettant d'éviter les fortes répulsions H-H.

D'autre part, le transfert de charge de l'anneau [8]CPP vers le dimère reste, quant à lui, similaire à celui de la structure avec un seul anneau.

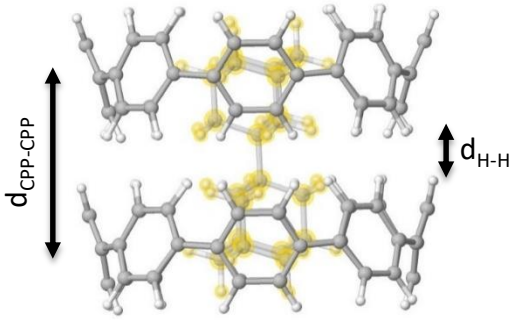
| | | |
|---|---|---|
|  ([8]CPP)$_2$@1,1'-biadamantane | $d_{CPP-CPP}$-moyen | 5.75 Å |
| | $d_{H-H}$-moyen | 2.2 Å |
| | Energie de cohésion | -1.72 eV/CPP |
| | Transfert de charge | [8]CPP = -0.106 e |

*Tableau 4-6 : Représentation de la structure du ([8]CPP)$_2$@1.1'-biadamantane et récapitulatif des informations suivantes : $d_{CPP-CPP}$ qui correspond à la distance moyenne inter-anneaux [8]CPP ; $d_{H-H}$ qui correspond à la distance moyenne entre les atomes d'hydrogène de deux anneaux [8]CPP ; énergie de cohésion ; transfert de charge.*

En ce qui concerne les propriétés électroniques de cet assemblage, notons que le dimère utilisé possède un gap très grand d'environ 7.7 eV car il fait partie de la famille des diamantoïdes. Il n'y a donc pas de recouvrement possible entre les niveaux électroniques du dimère et de l'anneau [8]CPP. Nous avons d'ailleurs observé que les niveaux HOMO/HOMO-1 et les niveaux LUMO/LUMO+1 sont localisés sur les deux anneaux [8]CPP.

En conclusion, nous avons étudié des structures théoriques d'assemblages supramoléculaires utilisant comme support un dimère d'adamantanes. Cependant, la difficulté ici est que la taille du dimère n'est pas optimale pour accueillir deux anneaux [8]CPP. Suite aux études précédentes, nous pensons qu'il serait nécessaire d'essayer de modéliser une nouvelle configuration pour cet assemblage où les anneaux seraient asymétriques afin de confirmer ou infirmer que notre structure actuelle est bien dans son état fondamental. Nous allons maintenant étudier un deuxième support composé de ferrocènes pour essayer de trouver un support plus adapté à l'accueil des anneaux [8]CPP.

## 3.2 Interactions [8]CPP@ferrocène

### 3.2.1 Ferrocène et [8]CPP@ferrocène

Le ferrocène a pour formule chimique $Fe(C_5H_5)_2$ et est composé de deux cycles cyclopenta-1,3-diène prenant en sandwich le centre métallique. La structure de cet assemblage a été découverte en 1952 par Robert Burns Woodward et Geoffrey Wilkinson[242].

Beaucoup d'études de synthèse et de fonctionnalisation ont été réalisées sur cette molécule[243,244]. Les dimensions de cette molécule sont particulièrement intéressantes pour interagir avec un anneau [8]CPP. En effet, comme le montre la figure 4-13a, le ferrocène a un diamètre de 4.6 Å, ce qui est dans la bonne gamme de diamètres recherchés, et une hauteur de 3.2 Å. Dans notre étude, nous allons regarder les interactions entre le ferrocène et un anneau [8]CPP. Pour cela, nous allons positionner la molécule selon deux conformations. En effet, le ferrocène peut être parallèle ou perpendiculaire à l'anneau formant ainsi deux configurations (figure 4-13b-c) respectivement nommées « [8]CPP@Ferrocène-1 » et « [8]CPP@Ferrocène-2 ».

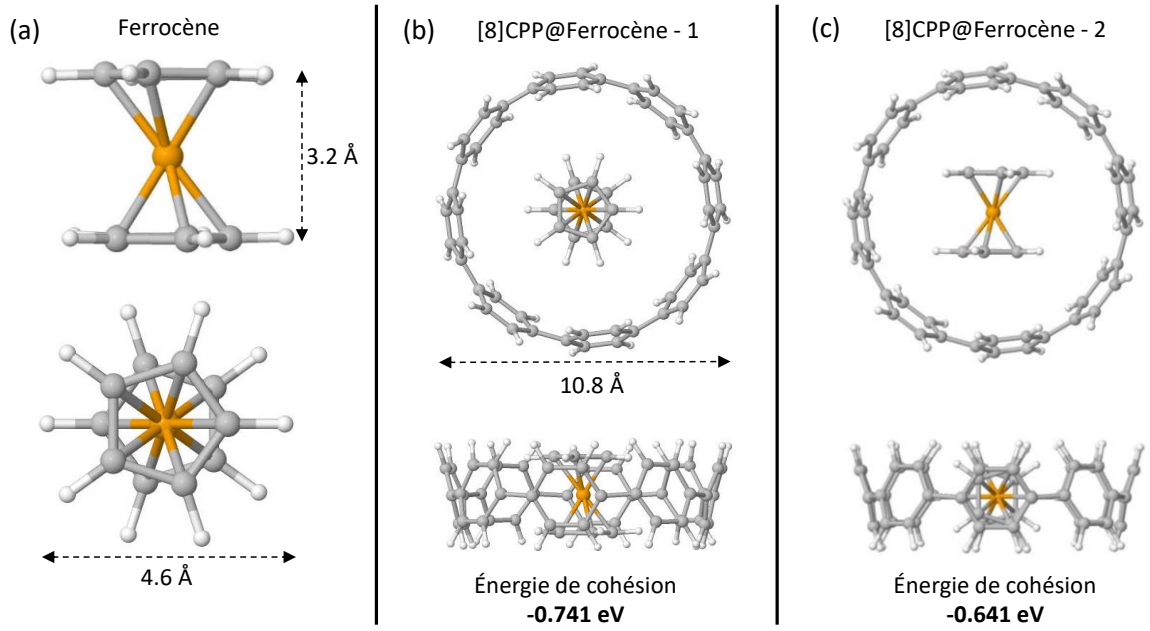



*Figure 4-13 : (a) Représentation de la structure du ferrocène. (b) Représentation de l'assemblage [8]CPP@Ferrocène-1 avec le ferrocène parallèle au centre de l'anneau et énergie de cohésion. (c) Représentation de l'assemblage [8]CPP@Ferrocène-2 avec le ferrocène perpendiculaire au centre de l'annneau et énergie de cohésion.*

Premièrement, on remarque que l'énergie de cohésion est plus forte pour l'assemblage où le ferrocène est parallèle à l'anneau [8]CPP car le diamètre de 4.6 Å du ferrocène correspond mieux au diamètre de l'anneau par rapport à la hauteur de 3.2 Å du ferrocène. De plus, la configuration de l'assemblage [8]CPP@Ferrocène-1, comme le montre la figure 4-13b, permet aux atomes d'hydrogène du ferrocène d'être plus facilement en interaction avec l'anneau [8]CPP. On remarque aussi que les valeurs d'énergie de cohésion sont presque deux fois plus élevées pour ces assemblages par rapport aux études précédentes. Cette différence s'explique structurellement car dans le cas avec l'adamantane, l'anneau [8]CPP avait plus d'interactions

H-π et H-H qu'ici avec le ferrocène. Deuxièmement, l'étude du transfert de charge de l'anneau [8]CPP vers le ferrocène donne une interprétation similaire. En effet, le transfert de charge est respectivement de 0.06 e et 0.01 e pour les assemblages [8]CPP@Ferrocène-1 et [8]CPP@Ferrocène-2 ce qui confirme les valeurs d'énergie de cohésion.

### 3.2.2 Interactions ([8]CPP)$_2$@ferrocène-dimère

Notons que l'intérêt du ferrocène est de pouvoir aussi l'étudier sous forme de dimère. En effet, des dimères de ferrocènes peuvent être synthétisés avec des distances inter-ferrocènes variables ce qui permettrait donc de contrôler la longueur de notre dimère. Dans cette étude, nous allons donc nous intéresser à l'insertion de deux anneaux [8]CPP autour d'un dimère de ferrocènes. Pour la formation d'un tel support, il est nécessaire de connecter ensemble deux cycles cyclopenta-1,3-diène de deux ferrocènes. D'ailleurs, la littérature reporte une méthode qui utilise une molécule de thiophène $C_4H_4S$ pour lier deux ferrocènes comme le montre la figure 4-14[245]. Il est alors possible de moduler la distance inter-ferrocènes en fonction du nombre de thiophènes ajouté entre les deux molécules. Par exemple, il est aussi possible de former des trimères de ferrocènes par cette méthode. Ici, la structure des dimères étudiés n'est pas rigide car le cycle du ferrocène non lié a tendance à vouloir interagir avec l'atome de fer du second ferrocène[246]. D'un point de vue structural, on observe donc une courbure intra-structure au dimère formant une structure « droite » (figure 4-14a). De plus, le manque de rigidité au sein de la structure peut aussi entraîner une rotation d'un des deux ferrocènes autour de l'axe de connexion avec le thiophène formant une structure « pivotée » (figure 4-14b). Nos calculs ont d'ailleurs montré qu'il y a une différence de 0.015 eV en énergie entre ces deux structures. Il est important de noter que la formation d'un dimère de ferrocènes entraîne la formation d'un spin de 1µB alors que le ferrocène seul n'en possède pas. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été reporté dans la littérature[247]. Nous allons maintenant regarder les assemblages formés par l'association de deux anneaux [8]CPP avec un dimère de ferrocènes pour voir si l'énergie de cohésion augmente par à nos assemblages [8]CPP@ferrocène.

Nous avons modélisé deux assemblages ([8]CPP)$_2$@ferrocène-dimère avec un dimère de ferrocènes qui aura soit une configuration « droite » (figure 4-12(c)) soit une configuration « pivotée » (figure 4-12(d)). D'ailleurs, l'utilisation d'un dimère de ferrocènes induit des difficultés structurales lorsqu'il entre en interaction avec les anneaux [8]CPP. En effet, le

dimère va toujours prendre la configuration pour laquelle le ferrocène se retrouve perpendiculaire à l'anneau alors que cette configuration était la moins stable énergétiquement lors de l'étude des assemblages [8]CPP@ferrocène. L'assemblage avec le dimère « droit » est le plus stable avec une valeur d'énergie de cohésion de -1.63 eV/CPP alors que la valeur pour l'assemblage avec le dimère « pivoté » est de -1.52 eV/CPP. Cette différence énergétique entre les deux structures est relativement minime ce qui nous fait penser que le système puisse alterner entre les deux configurations. D'autre part, la distance minimale inter-anneaux est identique dans les deux structures, avec une valeur d'environ 5.8 Å pour une distance optimale de 5.82 Å, mais pour la structure « pivotée » la distance moyenne inter-anneaux du système est plus élevée du fait que les deux anneaux ne soient pas face à face. Ces observations peuvent notamment expliquer que l'assemblage avec le dimère « droit » est plus stable énergétiquement. D'autre part, le transfert de charge entre les anneaux [8]CPP et le dimère de ferrocène est nul pour nos deux assemblages. Ce résultat nous laisse penser que la cohésion globale du système apparaît simplement comme l'addition de la cohésion [8]CPP-[8]CPP avec la cohésion [8]CPP-ferrocène.

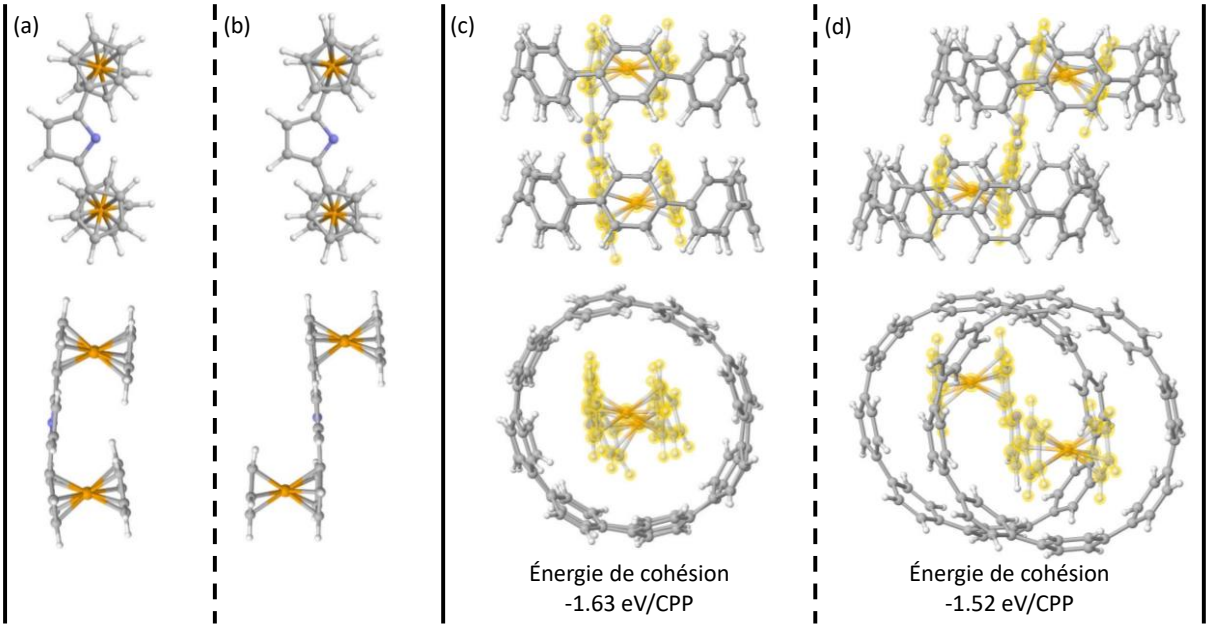



*Figure 4-14 : Représentations de (a) la structure du dimère de ferrocènes droit. (b) la structure du dimère de ferrocènes pivoté. (c) l'assemblage ([8]CPP)$_2$@ferrocène-dimère-droit et énergie de cohésion. (d) l'assemblage ([8]CPP)$_2$@ferrocène-dimère-pivoté et énergie de cohésion.*

Dans cette étude, l'introduction d'un dimère non rigide est intéressante car cela induit des degrés de libertés dans le système mais cela induit aussi que la structure devient plus difficilement modélisable. En effet, il est difficile de savoir si la structure résultante se trouve

dans un minimum local ou global. Le comportement des anneaux va être régi par la rotation potentielle du dimère ce qui va rendre le contrôle de la structure plus complexe. Il s'agit néanmoins d'un candidat très prometteur comme support pour les anneaux [8]CPP et qui devrait être adapté pour permettre l'alignement des anneaux en particulier avec l'apparition d'un spin 1µB.

# 4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié différentes familles de supports pour former des assemblages supramoléculaires avec des anneaux [8] et [10]CPP afin de mettre ces derniers en interaction. Dans un premier temps, nous avons étudié des anneaux [10]CPP droits ou inclinés. Nous avons alors pu conclure de cette étude que la structure la plus stable est cekke pour laquelle les anneaux sont droits.

Ensuite, l'étude des assemblages entre un anneau [10]CPP et un dimère d'azafullerènes $(C_{59}N)_2$ a permis de confirmer que ces deux entités sont compatibles structuralement induisant une forte énergie de cohésion lors de la formation du complexe [10]CPP@$(C_{59}N)_2$. De plus, l'étude des barrières de diffusion montre qu'il n'y a pas de barrière en énergie pour former nos assemblages et qu'ils peuvent donc être facilement synthétisés. L'insertion d'un deuxième anneau pour former un assemblage ([10]CPP)$_2$@$(C_{59}N)_2$ stabilise d'ailleurs encore plus le système. Cette prédiction, initialement théorique, a été confirmée expérimentalement grâce à la formation de cet assemblage par nos collaborateurs en Grèce et en Allemagne.

Cette confirmation expérimentale nous a amené à nous interroger sur d'éventuels assemblages utilisant un anneau [8]CPP car notre collaborateur Hermann Wegner synthétise et fonctionnalise cet anneau plus facilement que l'anneau [10]CPP. Nous avons donc étudié deux supports différents de tailles cohérentes avec le diamètre de l'anneau [8]CPP. Premièrement, pour l'assemblage d'un anneau [8]CPP avec le dimère d'adamantanes nous avons trouvé une valeur d'énergie de cohésion plus élevée que celle de l'assemblage entre un anneau [10]CPP et un dimère d'azafullerènes. Cette diminution d'interaction entre les deux entités est en grande partie due à la taille du dimère d'adamantane qui n'est pas optimale par rapport à la taille de l'anneau [8]CPP. Deuxièmement, nous avons étudié le dimère de ferrocènes qui, lui, est plus adapté en taille. Cependant, nous nous sommes rendus compte que ce dimère manque de rigidité pour que l'interaction entre les deux anneaux [8]CPP soit

optimale. Toutefois la valeur d'énergie de cohésion de ce système est faible ce qui signifie que le dimère de ferrocènes pourrait être utilisé, en particulier grâce à son spin.

En résumé, l'idée de mettre en interaction deux CPPs de même taille est possible en utilisant un dimère support. Notre étude théorique a notamment été vérifiée expérimentalement pour des anneaux [10]CPP. Pour les anneaux [8]CPP, nous n'avons pas encore trouvé de support adapté mais nous continuons les études afin de trouver le meilleur candidat pour assembler nos anneaux.

En conclusion dans ce chapitre, nous n'avons pas vraiment discuté de notre motivation fondamentale qui consiste à utiliser un support pour aligner deux anneaux [n]CPP (ici n = 8 et 10). Maintenant, l'idée est d'associer nos résultats du chapitre 3 avec ceux décrit ici, c'est-à-dire pouvoir connecter ensemble des anneaux fonctionnalisés grâce à un dimère support. C'est ce que nous allons essayer de montrer dans le chapitre suivant.




WRITING: JUST ADD COFFEE.

WWW.PHDCOMICS.COM

# Chapitre 5

# Des Cycloparaphénylènes vers les « poly-nanotubes »

Une des motivations originales d'utilisation, jusqu'à maintenant sans succès, des [n]CPPs dans la littérature est de recréer des SWNTs à partir de ces anneaux. Dans ce chapitre, notre approche est assez différente car nous pensons que recréer des SWNTs à partir de CPPs serait trop complexe expérimentalement. C'est pourquoi, nous avons décidé d'étudier l'assemblage d'anneaux [n]CPP en les fonctionnalisant, permettant ainsi de les connecter ensemble pour créer des « poly-nanotubes ». Ces tubes très innovants seraient donc composés d'anneaux connectés par des groupes fonctionnels. Nous allons présenter ici ce concept théorique ainsi que les premiers résultats que nous avons obtenu, cette étude étant toujours en cours.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par la mise en contexte de cette étude afin de bien poser la problématique dans laquelle nous nous trouvons. Puis, nous présenterons la nouvelle voie de synthèse permettant de produire des anneaux fonctionnalisés et le nouveau concept théorique pour former ces « poly-nanotubes ». Enfin, nous discuterons des premiers calculs obtenus sur la fonctionnalisation et la connexion des anneaux [n]CPP entre eux ainsi que de la méthode envisagée pour connecter ces anneaux face à face en utilisant un dimère d'azafullerènes comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent.

# 1 Mise en contexte

Depuis la première analyse structurale détaillée des SWNTs, en 1991 par Iijima[134], leur synthèse a fait l'objet d'un intérêt scientifique considérable en raison de leurs propriétés physiques et chimiques remarquables induisant une richesse d'applications potentielles pour les nouvelles technologies[248–252]. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et mécaniques des SWNTs sont induites par la chiralité du nanotube[253]. Par conséquent, la synthèse contrôlée de la chiralité des SWNTs est d'une importance capitale pour obtenir des propriétés ciblées.

Un large panel de méthodes telles que l'évaporation à l'arc, l'ablation laser et la CVD a été rapporté pour la synthèse des CNTs[139]. Étant donné que les propriétés électroniques des SWNTs dépendent de leur chiralité inhérente, le manque de contrôle lors de la synthèse de ces nanotubes a longtemps été reconnu comme un obstacle fondamental au développement des SWNTs pour leurs applications. Tout d'abord, prenons le mécanisme de croissance décrit par Hiramatsu en 2005[254] comme exemple typique de croissance « bottom-up » par CVD. Dans cette méthode, une nanoparticule métallique est déposée sur un substrat de silicium, puis après chauffage à 1000 °C et sous un flux de gaz hydrocarboné $C_xH_x$ la croissance de nanotubes se fait autour de la nanoparticule (figure 5-1).

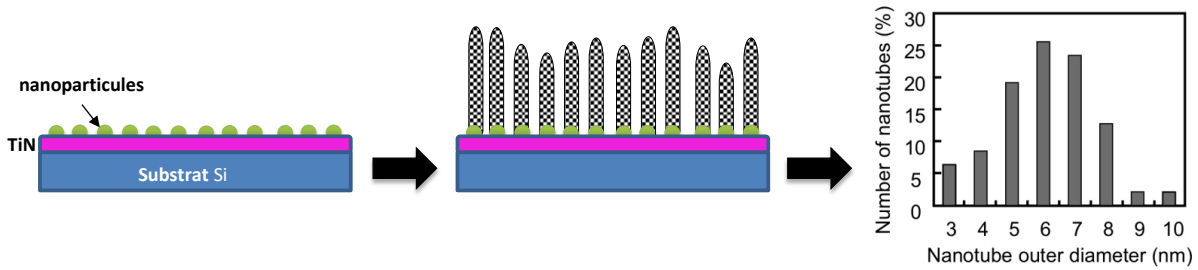



*Figure 5-1 : Schéma du processus de synthèse des CNTs par CVD et analyse par MET des diamètres de nanotubes obtenus d'après Hiramatsu et al.[254].*

Après analyse MET, on remarque sur la figure 5-1 que les nanotubes ont une très grande dispersion de diamètre entre 3 et 10 nm. Cette diversité des diamètres entraîne inéluctablement une dispersion de chiralité et donc, comme nous l'avons vu précédemment, cela induit une diversité des propriétés électroniques. Dans un même échantillon, nous avons donc des nanotubes métallique, semi-conducteur et semi-métallique. Dans la littérature, la séparation des SWNTs selon une chiralité unique a été partiellement réalisée grâce à

l'utilisation d'agents de dispersion tels que l'ADN ou des polymères[148,255–258]. Cependant, ces processus de séparation sont limités à l'obtention des SWNTs en petite quantité et implique un processus long et coûteux. De plus, les SWNTs ainsi obtenus sont d'une pureté imparfaite et de petite taille. La synthèse sélective des SWNTs par leur chiralité demeure comme on peut le voir encore non résolue. Les [n]CPPs ont donc été proposés comme une alternative à ce problème.

D'autre part, des études présentent l'utilisation des [n]CPPs comme précurseurs pour la croissance conventionnelle de nanotubes, en remplaçant les nanoparticules métalliques par des anneaux [n]CPP afin de contrôler le diamètre des nanotubes lors de leur croissance par CVD. Une étude a ainsi été réalisée par Omachi qui a en effet montré qu'il y avait une certaine sélectivité du diamètre de nanotube induite par la taille des CPPs précurseurs introduits (figure 5-2)[211].

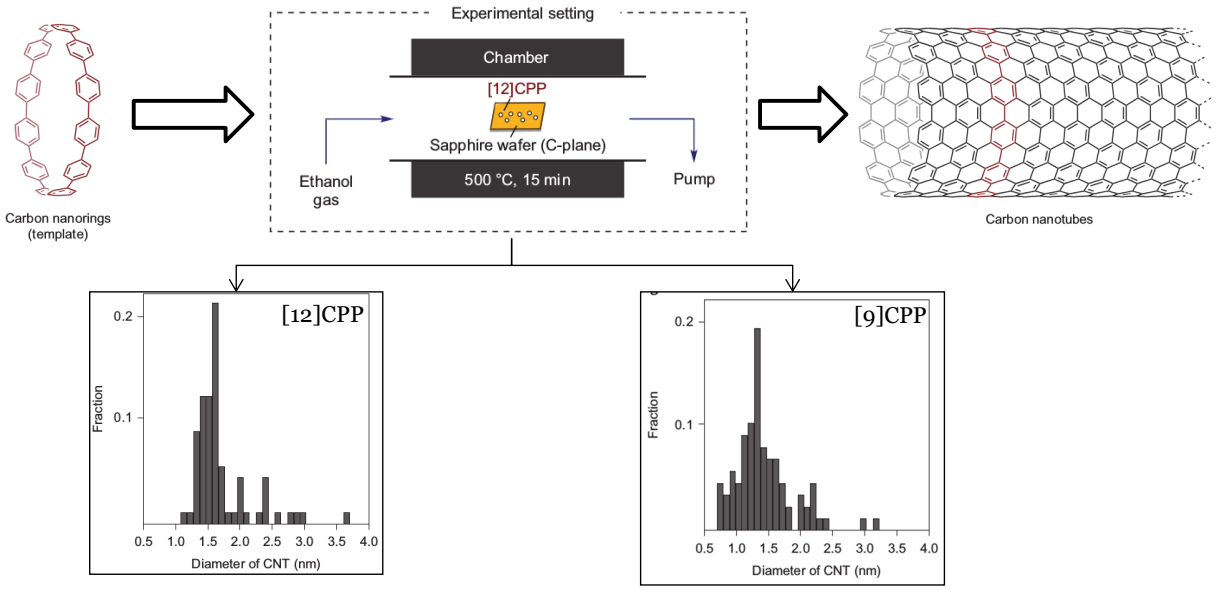



*Figure 5-2 : Schéma du processus de synthèse des CNTs par CVD en utilisant les molécules [12] et [9]CPP comme précurseurs et analyse par MET des diamètres des nanotubes obtenus d'après Omachi et al.[211].*

Cependant, les anneaux [n]CPP se dégradent thermiquement entre 450 et 500 °C ce qui induit qu'ils ne sont pas suffisamment stables aux températures de croissance élevées des chambres CVD. De ce fait, les nanotubes synthétisés auront toujours une dispersion de diamètre mais cette fois-ci centrée sur la taille du [n]CPP précurseur comme le montre les histogrammes pour les [9] et [12]CPP sur la figure 5-2. Cette approche n'est donc pas assez fiable pour fournir une voie systématique de croissance sélective des nanotubes, il faut donc envisager un chemin alternatif.

Pour construire des nanotubes, les [n]CPPs dont le système π conjugué est étendu, que nous avons présenté dans le chapitre 2, ont également été proposés comme précurseurs viables pour la croissance moléculaire des SWNTs par voie « bottom-up »[194,207,259,260]. Cependant, il est encore impossible à ce jour de générer des structures carbonées uniformes et continues de cette façon. La raison principale est que pour connecter de telles structures entre elles, il est nécessaire d'enlever deux atomes d'hydrogène pour accrocher les atomes de carbone ensemble ce qui demande une très forte énergie. Les études se sont donc orientées vers une nouvelle voie de synthèse « bottom-up » utilisant la chimie organique pour connecter les anneaux [n]CPP entre eux. En 2012, une première équipe a essayé de synthétiser des dimères d'anneaux [8]CPP réticulés pour construire un nanotube[191]. Dans ce cas, les anneaux vont tout d'abord être fonctionnalisés par un atome de brome car la liaison carbone-brome sera plus facilement cassable pour connecter ensuite les deux anneaux entre eux par un groupe fonctionnel. Cependant, cette approche induit un rendement faible car une flexibilité de rotation existe entre les différentes configurations du dimère. En effet, les modélisations sur ce dimère ont montré que la barrière d'énergie est relativement faible entre la configuration empilée et la configuration décalée (figure 5-3).

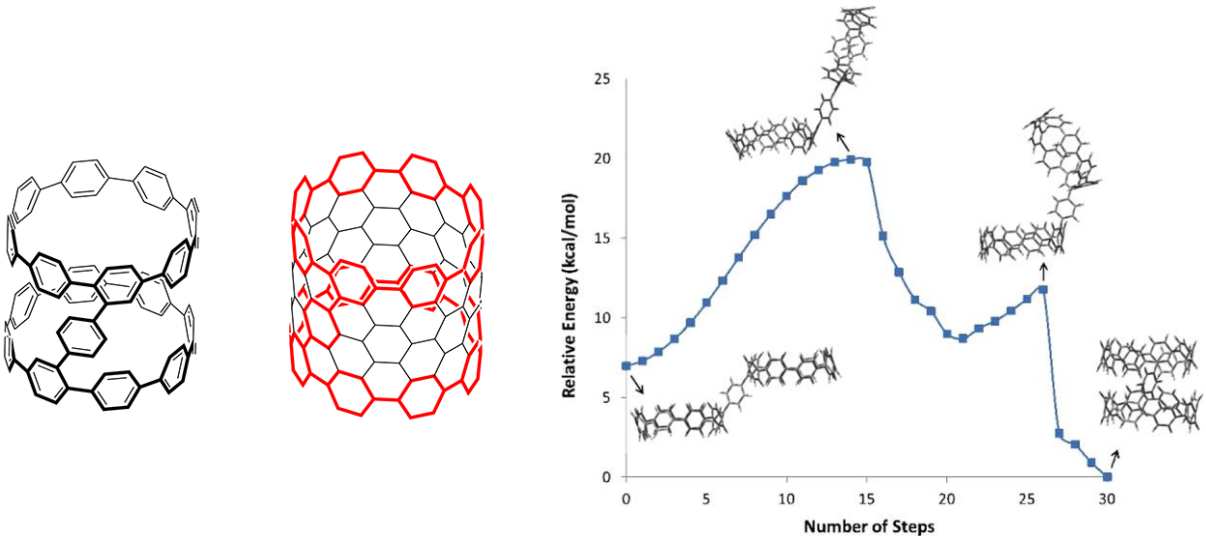



*Figure 5-3 : Représentations d'un dimère de [8]CPP (en noir) et de son nanotube associé (en rouge) et surface d'énergie relative calculée correspondant au passage d'une structure empilée à une structure décalée pour le dimère de [8]CPP d'après Xia et al.[191].*

Dans le même objectif, un autre exemple de dimère, qui diffère du dimère précédent par sa connexion inter-anneaux, a été répertorié dans la littérature en 2014 par Ishii *et al.*[192]. Un atome de chlore est ajouté sur les anneaux [10]CPP formant ainsi des chloro[10]CPP qui se connectent entre eux directement sur l'atome de chlore. Ce dimère a pour avantage d'être

nettement plus stable en configuration empilée, avec les deux anneaux face à face, qu'en configuration décalée. Cependant, le point faible majeur de ces dimères est la connexion inter-anneaux qui ne se fait qu'en un seul point ce qui ne fournira donc pas une rigidité suffisante au niveau de la structure pour la maintenir en forme de tube. De plus, ce type de synthèse se limite pour le moment à des dimères.

L'idée de ce chapitre est de montrer une nouvelle approche totalement innovante pour former des nanotubes grâce aux anneaux [n]CPP. Cette approche consiste à mettre en interaction des anneaux pour créer des structures supramoléculaires. Ici, la clé de cette approche est de penser qu'il n'est pas nécessaire de produire des structures carbonées continues pour former un nanotube. La question soulevée par cette idée est de déterminer comment connecter ces anneaux ensemble. Pour cela, plusieurs possibilités peuvent être envisagées et nous les avons représentées sur la figure 5-4.

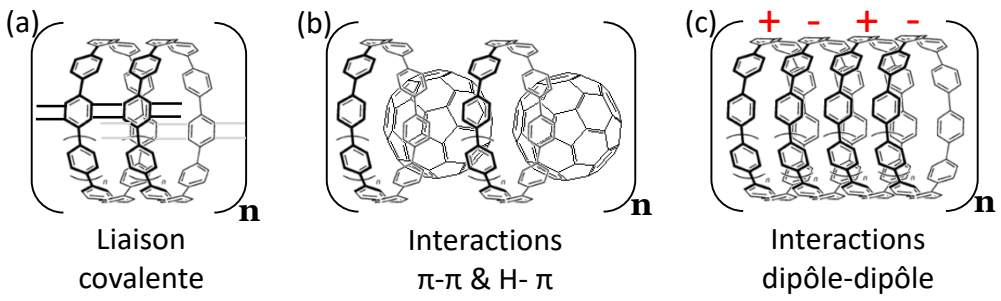



*Figure 5-4 : Schémas représentant le principe de formation d'un « poly-nanotube » : (a) par liaisons covalentes ; (b) par interactions π-π et H-π ; (c) par interactions de type dipôle-dipôle.*

Ainsi, la formation de « poly-nanotubes » peut être envisagée grâce à la connexion des anneaux par liaisons covalentes ce qui nécessite une fonctionnalisation préalable de l'anneau (figure 5-4(a)). Une autre solution serait d'imaginer un auto-assemblage par interactions π-π et H-π grâce à des fullerènes $C_{60}$ (figure 5-4(b)). Enfin, le dernier assemblage ne serait composé que d'anneaux [n]CPP donneurs et accepteurs induisant des interactions dipôle-dipôle entre eux (figure (5-4(c)).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous concentrer sur le premier assemblage, mettant en jeu des liaisons covalentes, en décrivant les avantages de ce type de structure. Tout d'abord, cette chaîne d'anneaux connectés pourrait posséder des propriétés électroniques métalliques et semi-conducteur contrôlables grâce au type de connexion utilisé. De plus, il serait possible de contrôler l'espacement entre les anneaux en fonction de la connexion

utilisée ce qui peut être intéressant pour encapsuler des espèces chimiques ou des molécules. Cependant, ces « poly-nanotubes » perdraient une partie des propriétés mécaniques des SWNTs car la connexion inter-anneaux se fait en seulement deux points ce qui rendra sa structure plus souple que celle d'un SWNT homogène.

Les problématiques de ce chapitre sont premièrement de trouver une voie pour fonctionnaliser les anneaux facilement et deuxièmement de pouvoir les aligner pour qu'ils puissent se connecter ensemble et ainsi former une nouvelle famille de « poly-nanotubes ».

## 2 Nouvelle voie de production d'anneaux fonctionnalisés

Pour pouvoir connecter des anneaux [n]CPP ensemble, plusieurs groupes fonctionnels doivent être greffés en périphérie de l'anneau. À l'heure actuelle, la seule équipe qui a proposé une telle approche est celle du Pr. Wegner en 2014[237]. Cette voie de synthèse dite « click-chemistry » permet de contrôler le choix du groupe fonctionnel greffé. Dans cette étude, deux groupes fonctionnels ont été mis en opposition sur un [8]CPP permettant d'avoir deux points d'attache. Dans cette publication, des molécules avec des groupements fonctionnels différents ont été synthétisées et caractérisées (figure 5-5). C'est d'ailleurs cette grande diversité de groupes fonctionnels qui fait de cette nouvelle voie de production d'anneaux fonctionnalisés une source d'études intéressantes.

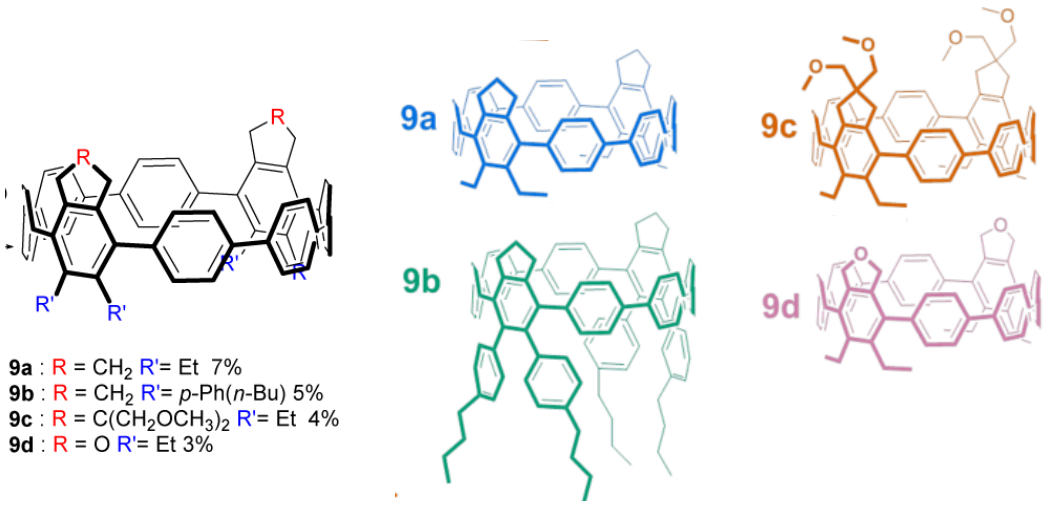



*Figure 5-5 : Schémas représentant les différentes structures des anneaux [8]CPP fonctionnalisés expérimentalement d'après Tran-Van et al.[237].*

Dans ce chapitre, nous allons modéliser un ensemble de nouvelles approches de fonctionnalisation sur les anneaux [8] et [10]CPP. Ces fonctionnalisations ont été envisagées

selon deux stratégies différentes (figure 5-6) dans le but d'insérer tant des groupements conjugués que non conjugués de manière à pouvoir contrôler la conduction électronique de l'assemblage.

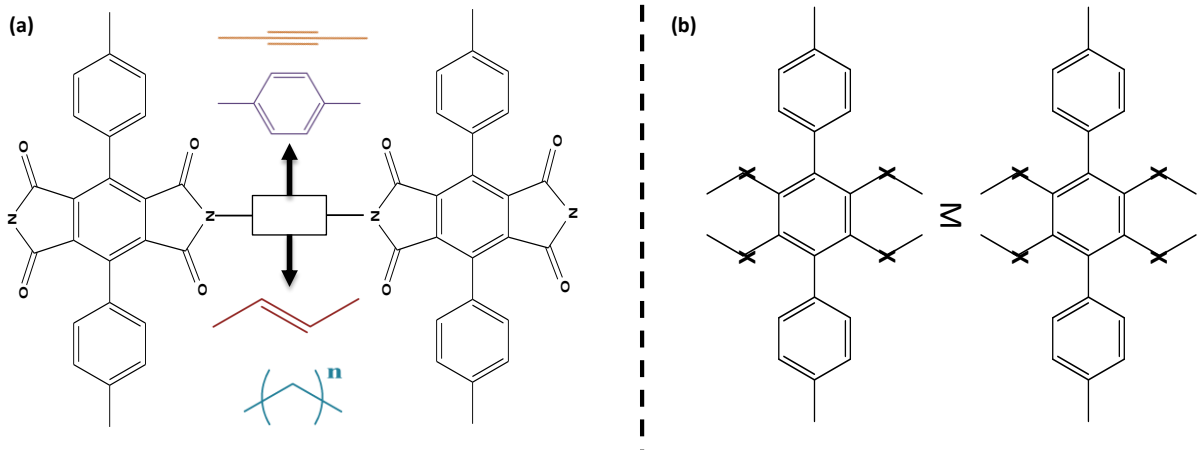



*Figure 5-6 : Représentations, selon l'axe du tube à l'horizontal, des structures envisagées pour connecter des anneaux CPP ensemble. (a) Fonctionnalisation plane via des atomes d'azote avec trois connecteurs différents : une triple liaison carbone-carbone, un phénylène et du polyacétylène. (b) Complexation des ions métalliques (M = métal tel que le nickel) selon une configuration tétraédrique avec des groupes flexibles présentant des fonctions adaptées (X = NH).*

La première stratégie consiste à fonctionnaliser les anneaux CPP par un radical ammonium lié à deux groupes carbonyles R-C=O (figure 5-6a). Cette fonctionnalisation permet ensuite d'avoir le choix sur le type de groupement fonctionnel qui va être utilisé pour connecter les anneaux. Dans notre étude, nous allons considérer trois groupements fonctionnels différents : une triple liaison carbone-carbone, un phénylène, et un polymère tel que du polyacétylène qui pourra être modulé en fonction de son nombre d'unité de répétition $(C_2H_2)_n$ afin de varier la distance entre les anneaux. La deuxième stratégie, quant à elle, utilise un ion métallique, tel que le zinc ou le nickel, pour former un complexe tétraédrique (figure 5-6b). Le métal est alors entouré de quatre amines secondaires comme dans les travaux de Hall et Soderberg[261]. Dans notre étude, nous allons utiliser l'atome de nickel comme ion métallique pour former la liaison entre les deux anneaux.

La première stratégie de fonctionnalisation a été modélisée sur des anneaux [10]CPP pour pouvoir ensuite envisager l'alignement face à face des anneaux fonctionnalisés. La deuxième stratégie, quant à elle, a été modélisée sur des anneaux [8]CPP qui sont plus facilement synthétisables. Cette étude est pour le moment complètement théorique et nous allons déterminer, dans la suite de ce chapitre, les stabilités structurales et électroniques. Nous

allons aussi sonder la structure de bandes et la densité d'états de chaque assemblage. Ainsi, nous identifierons les candidats les plus intéressants pour une synthèse expérimentale ultérieure.

# 3 Fonctionnalisations des CPPs

Dans cette partie, nous allons tout d'abord présenter la connexion des [10]CPP entre eux à partir de groupements fonctionnels carbonés en décrivant les différentes propriétés de ces nouveaux complexes. Puis, nous présenterons la connexion des anneaux [8]CPP à partir d'un ion métallique. Pour finir, nous résumerons et discuterons nos résultats.

## 3.1 Connexion d'anneaux [10]CPP par des groupements carbonés

Ici, nous allons analyser la structure des anneaux fonctionnalisés lorsqu'ils sont connectés entre eux et les propriétés électroniques et mécaniques de ces nouveaux « poly-nanotubes ». Les assemblages ont été modélisés dans une cellule élémentaire répétée périodiquement pour étudier des « poly-nanotubes » infinis.

### 3.1.1 Connexion par un phénylène

L'assemblage de deux anneaux [10]CPP par un groupement phénylène permet d'obtenir un « poly-nanotube » homogène avec un bon alignement des anneaux (figure 5-7).

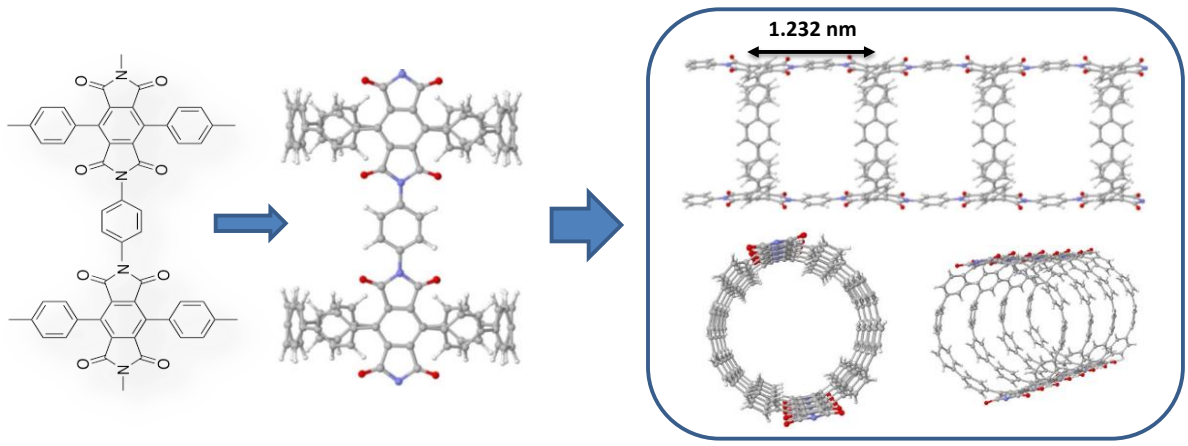



*Figure 5-7 : Représentations de la structure optimisée connectant deux anneaux [10]CPP par un phénylène et visualisations du « poly-nanotube » infini par répétition de la structure selon l'axe z.*

- Analyse structurale

Le diamètre moyen de ce « poly-nanotube » est de 1.37 nm ce qui très proche du diamètre de 1.36 nm d'un SWNT (10.10). La distance entre deux anneaux est de 1.232 nm tandis que l'angle

dièdre moyen d'un CPP est de 31.57° dans l'assemblage ce qui est plus grand que l'angle dièdre moyen de 24.5°, calculé lors du chapitre 3, d'un [10]CPP non fonctionnalisé. Cette différence au niveau de l'angle dièdre moyen s'explique par l'alignement face à face des deux cycles benzéniques fonctionnalisés ce qui entraîne un réarrangement par augmentation des angles dièdres entre les autres cycles.

- Propriétés électroniques

La figure 5-8 représente la structure de bandes de notre assemblage d'anneaux connectés qui a été calculée selon l'axe du tube. Tout d'abord, nous allons comparer le gap électronique de notre assemblage avec celui du [10]CPP seul. Pour notre assemblage, on obtient un gap de 1.10 eV alors qu'il est de 2.05 eV pour la molécule individuelle. Dans nos calculs, la fonctionnelle LDA sous-estime le gap électronique comme expliqué dans le chapitre 1. Ainsi, le « poly-nanotube » présenté ici se comporte plutôt comme un semi-conducteur à large gap alors que le SWNT (10.10) est quant à lui métallique. Par ailleurs, on remarque une distorsion sur certaines bandes ce qui montre un début de couplage entre les anneaux. Ces résultats montrent que le caractère entièrement moléculaire des anneaux [10]CPP commence à disparaître ce qui était recherché par la création de ces « poly-nanotubes ».

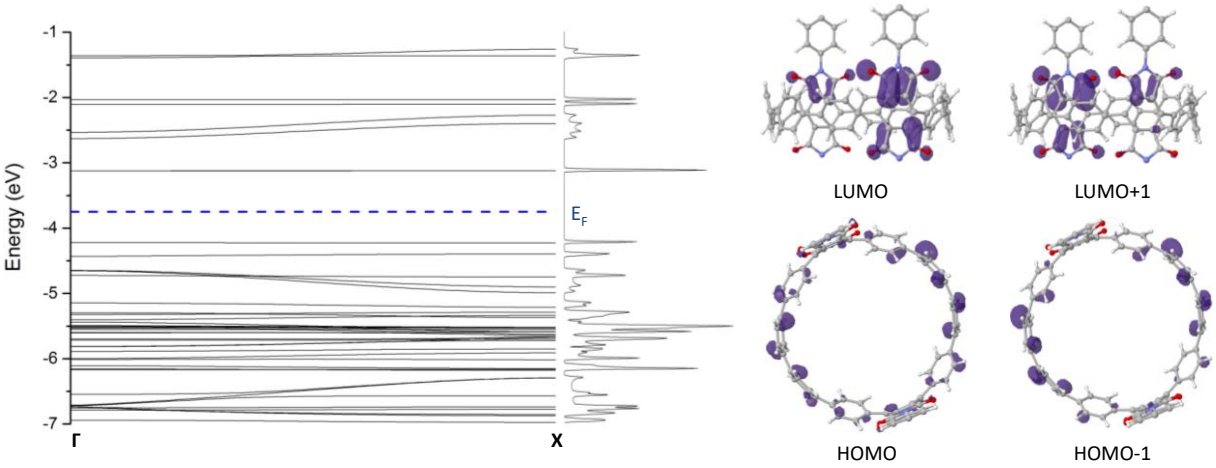



*Figure 5-8 : Structure de bandes et densité d'états calculées par DFT pour l'assemblage composé d'anneaux [10]CPP connectés par un phénylène, le niveau de Fermi de notre tube est représenté en bleu pointillés. Visualisations de la moyenne, entre les points Γ–X, des niveaux HOMO/HOMO-1 ainsi que LUMO/LUMO+1.*

Lorsque l'on regarde maintenant la visualisation moyenne de nos niveaux HOMO et HOMO-1, on remarque que la densité électronique est répartie symétriquement sur l'anneau ce qui indique la présence d'un double niveau. De plus, ces niveaux sont plats dans la structure de bandes et donc de type moléculaire. Les niveaux LUMO et LUMO+1, quant à eux, sont

uniquement localisés sur les deux cycles benzéniques auxquels sont rattachés les groupes fonctionnels. Enfin, il n'y a pas de niveau localisé sur la connexion phénylène entre les anneaux ce qui explique le gap électronique de notre « poly-nanotube ». En effet, la localisation de la densité électronique sur le groupe phénylène ne s'observe qu'aux niveaux LUMO+5/+6. En conclusion, les niveaux LUMO de l'assemblage se trouvent généralement sur le groupe fonctionnel alors que les niveaux HOMO sont généralement délocalisés sur l'anneau.

- Propriétés mécaniques

Il est aussi très intéressant d'étudier les propriétés mécaniques de ce « poly-nanotube ». Dans nos calculs, nous avons imposé une compression et une traction selon l'axe z de la cellule élémentaire de l'assemblage puis nous avons laissé relaxer les atomes. La contrainte qui est exercée ici modifie structuralement les cycles fonctionnalisés (figure 5-9 (a) et (b)). Ensuite, nous avons fait la différence entre l'énergie finale du système sous contrainte et l'énergie finale de l'assemblage à l'équilibre pour obtenir la valeur ΔÉnergie en fonction de la contrainte exercée sur le système (figure 5-9-en bleu). Sur cette même figure, en orange, nous avons tracé l'énergie du gap électronique. On remarque que l'évolution de cette énergie est minime ce qui signifie que le gap est intrinsèque à la structure de l'anneau et qu'il ne dépend pas de la connexion inter-anneaux dans le « poly-nanotube ». Ce résultat est conforme avec le fait que les niveaux HOMO et LUMO ne sont pas localisés sur la connexion phénylène.

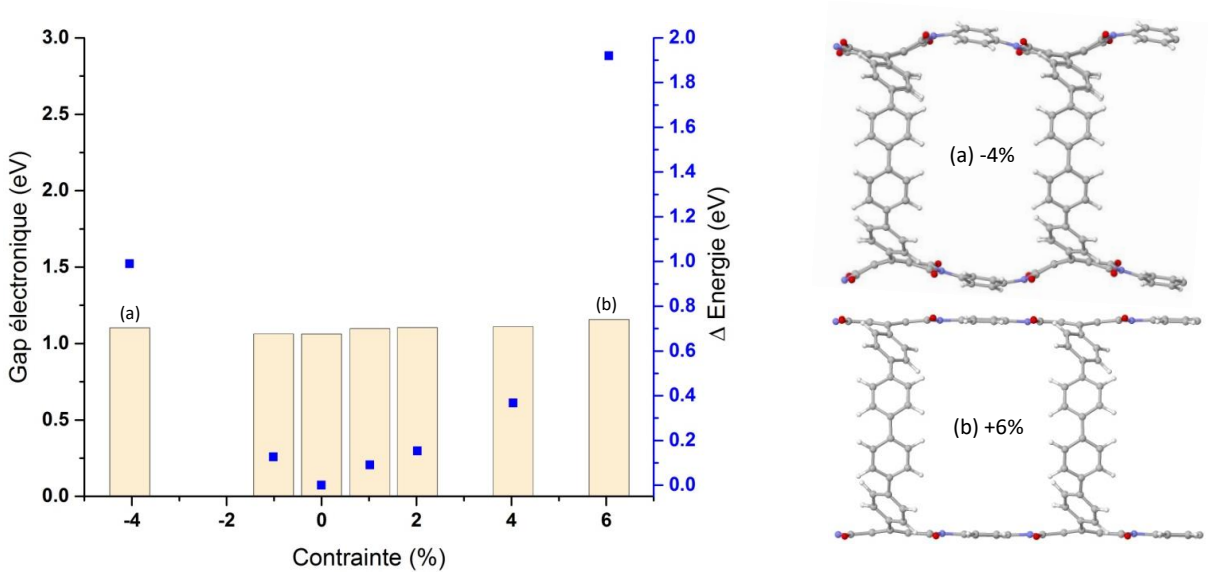



*Figure 5-9 : Histogramme du gap électronique et ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [10]CPP connectés par un phénylène avec (a) visualisation de la structure pour une contrainte de -4 % et (b) visualisation de la structure pour une contrainte de +6 %.*

En prenant les valeurs de ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée, nous avons calculé le module d'Young de ce « poly-nanotube ». Ce calcul engendre des approximations car nous avons assimilé notre assemblage à un cylindre creux dont la structure est assez éloignée de la structure de départ. Le détail de ce calcul et les approximations faites sont décrits dans l'annexe 1 de ce chapitre. On obtient ici un module d'Young calculé de 38.9 MPa.

Ce « poly-nanotube » composé d'anneaux [10]CPP connectés par un groupement phénylène est donc un semi-conducteur à large gap avec des propriétés mécaniques inférieures à celles d'un PPP. La conduction de cet assemblage est probablement possible par des sauts d'électrons entre les anneaux et ses propriétés optiques sont sûrement intéressantes du fait de son gap.

### 3.1.2 Connexion par une triple liaison carbone

La seconde connexion que nous allons étudier, pour connecter deux anneaux [10]CPP ensemble, est la triple liaison carbone-carbone qui permet d'obtenir un « poly-nanotube » homogène avec un bon alignement des anneaux (figure 5-10).

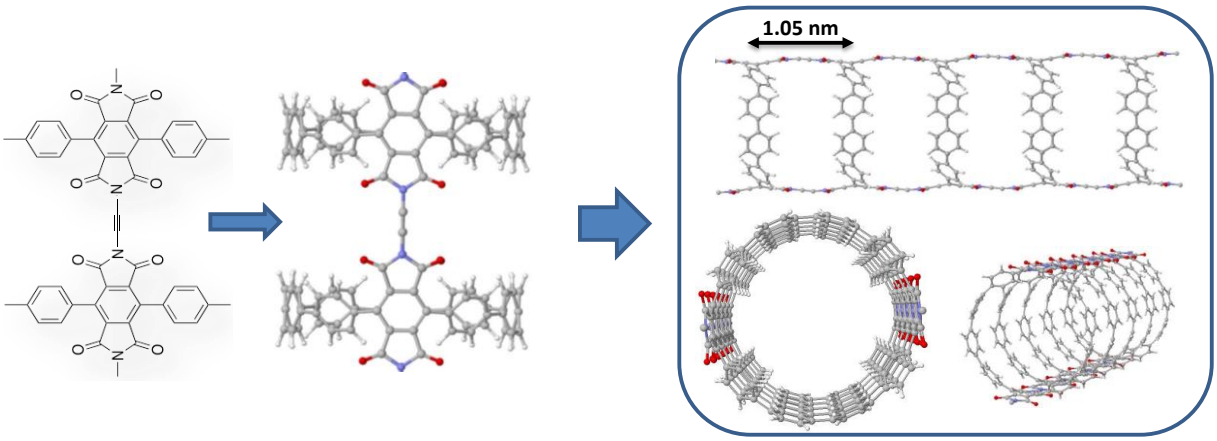



*Figure 5-10 : Représentations de la structure optimisée connectant deux anneaux [10]CPP par une triple liaison carbone-carbone et visualisations du « poly-nanotube » infini par répétition de la structure selon l'axe z.*

- Analyse structurale

Tout d'abord, la liaison carbone-carbone de la triple liaison mesure 1.2 nm au sein du « poly-nanotube » optimisé ce qui correspond bien à la taille standard d'une triple liaison carbone-carbone. De la même manière que pour un « poly-nanotube » avec un groupe phénylène, le diamètre moyen du « poly-nanotube » étudié ici est inchangé et correspond au diamètre d'un SWNT (10.10). De plus, l'angle dièdre moyen de cette structure est de 31.7° ce

qui est proche de la valeur d'angle obtenue pour la structure précédente. Enfin, la distance entre deux anneaux pour ce « poly-nanotube » est de 1.05 nm et est la plus petite distance inter-anneaux étudiée jusqu'ici. Cette donnée est très intéressante car elle est du même ordre de grandeur que la distance d'interaction $C_{60}$-$C_{60}$ qui est de 0.98 nm et que nous présenterons plus en détail dans le chapitre 6.

- Propriétés électroniques

La figure 5-11 représente la structure de bandes de notre assemblage d'anneaux connectés par une triple liaison carbone-carbone qui a été calculée selon l'axe du tube. Pour cet assemblage, le gap calculé par LDA est de 0.99 eV ce qui induit que le « poly-nanotube » se comporte comme un semi-conducteur à large gap. Ce gap est légèrement plus petit que celui calculé pour la structure composée d'anneaux connectés par un groupe phénylène mais pas suffisamment pour considérer que le « poly-nanotube » agit comme un semi-conducteur à faible gap. D'autre part, la dispersion de certains états dans la structure de bandes montre, comme dans le cas précédent, un début de couplage entre les anneaux. Enfin, la visualisation moyenne des niveaux HOMO-1/HOMO et LUMO/LUMO+1 présentent les mêmes répartitions de la densité électronique que pour la structure étudiée avec un phénylène c'est à dire que les niveaux HOMO/HOMO-1 sont délocalisés sur l'anneau tandis que les niveaux LUMO/LUMO+1 sont localisés sur les groupes fonctionnels ajoutés sur les anneaux [10]CPP.

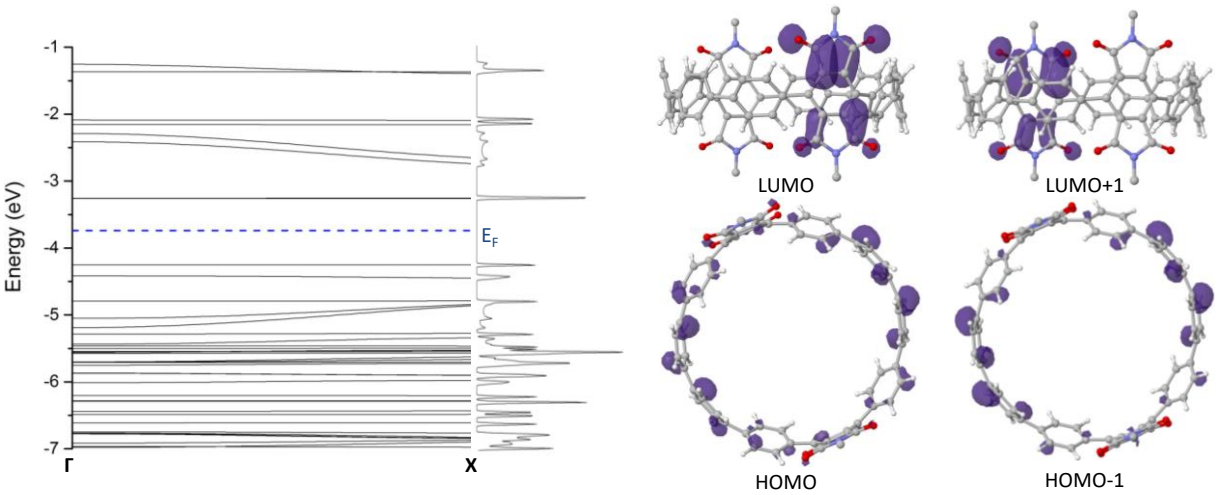



*Figure 5-11 : Structure de bandes et densité d'états calculées par DFT pour l'assemblage composé d'anneaux [10]CPP connectés par une triple liaison carbone-carbone , le niveau de Fermi de notre tube est représenté en bleu pointillés. Visualisations de la moyenne, entre les points Γ–X, des niveaux HOMO/HOMO-1 ainsi que LUMO/LUMO+1.*

➢ Propriétés mécaniques

Sur la figure 5-12, comme sur la figure 5-9, nous avons représenté en bleu les valeurs de ΔÉnergie et en orange l'énergie du gap électronique en fonction de la contrainte appliquée. Les résultats obtenus ici sont très proches de ceux obtenus pour la structure étudiée avec un phénylène. En effet, le gap électronique de l'assemblage n'est pas modifié par la compression et la traction ce qui signifie qu'il est intrinsèque à la structure de l'anneau et qu'il ne dépend pas de la connexion inter-anneaux dans le « poly-nanotube ». Au niveau structural, la contrainte appliquée sur la structure modifie les cycles benzéniques fonctionnalisés alors que les anneaux en eux-mêmes sont peu modifiés (figure 5-12 (a) et (b)). Nous avons aussi calculé le module d'Young pour ce « poly-nanotube » et nous trouvons une valeur de 32.8 MPa qui est légèrement plus faible, mais dans les mêmes ordres de grandeur, que celui de la première structure étudiée.

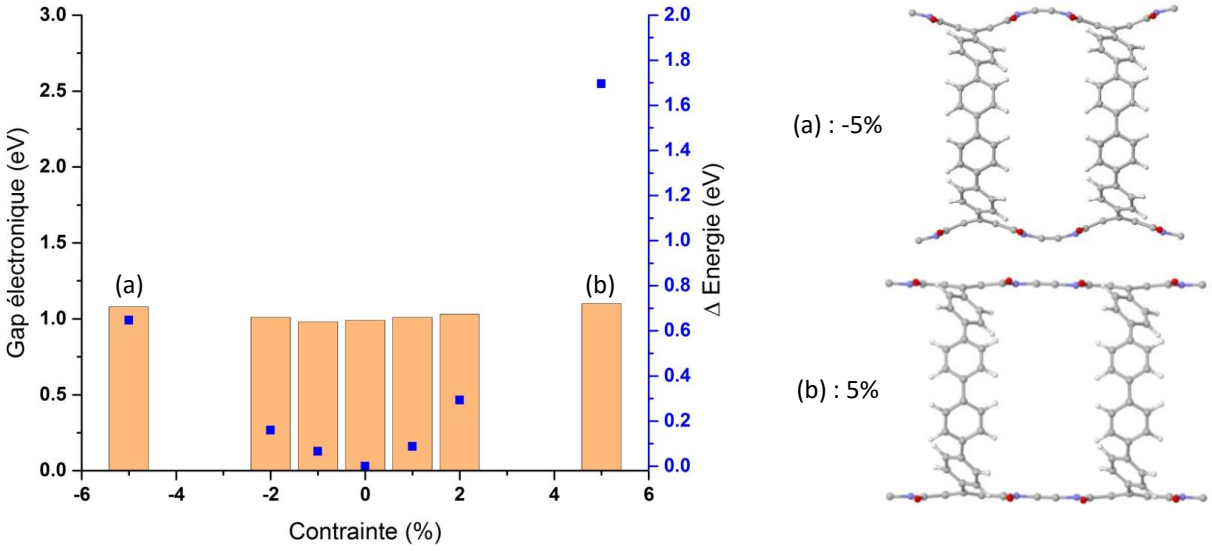



*Figure 5-12 : Histogramme du gap électronique et ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [10]CPP connectés par du polyacétylène avec (a) visualisation de la structure pour une contrainte de -5 % et (b) visualisation de la structure pour une contrainte de +5 %.*

### 3.1.3 Connexion par un polyacétylène

La dernière connexion que nous allons étudier pour connecter des anneaux [10]CPP est le polyacétylène qui permet aussi d'obtenir un « poly-nanotube » homogène avec un bon alignement des anneaux (figure 5-13). L'idée d'utiliser un polymère conjugué de ce type est intéressante en plusieurs points car tout d'abord il est possible de contrôler la distance inter-anneaux, tout en ajoutant une flexibilité structurelle, en modulant le nombre d'unité de

répétition $(C_2H_2)_n$. D'autre part, ce groupe fonctionnel étant conjugué, il peut agir comme pont conducteur entre les anneaux[262]. Nous avons donc modélisé les structures constituées d'anneaux connectés par les entités $(C_2H_2)_{1,5}$ et $(C_2H_2)_{2,5}$. Par la suite, nous ne présenterons que les résultats des calculs réalisés avec le $(C_2H_2)_{1,5}$ car ils sont similaires à ceux trouvés avec le $(C_2H_2)_{2,5}$.

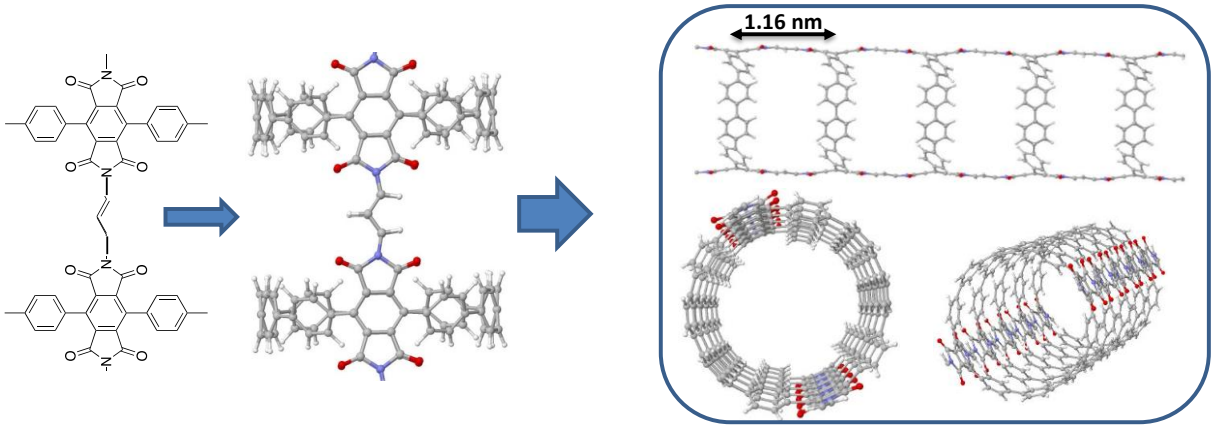



*Figure 5-13 : Représentations de la structure optimisée connectant deux anneaux [10]CPP par un groupe $(C_2H_2)_{1,5}$ et visualisations du « poly-nanotube » infini par répétition de la structure selon l'axe z.*

- Analyse structurale

Pour ce « poly-nanotube », la difficulté qui peut se présenter concerne la flexibilité du polymère. En effet, avec deux points d'attache pour faire la connexion entre les anneaux, la structure deviendra moins rigide lorsque le polymère aura beaucoup d'unités de répétition. Il sera donc plus intéressant d'étudier des structures possédant quatre points d'attache pour des chaînes de polymère de plus grande taille. Pour cette structure, la distance entre deux anneaux est de 1.16 nm. Cette valeur est intermédiaire aux valeurs obtenues pour les structures avec le phénylène et la triple liaison carbone-carbone, respectivement 1.232 nm et 1.05 nm. De plus, comme pour les deux structures précédentes, le diamètre moyen du « poly-nanotube » reste inchangé et correspond au diamètre d'un SWNT (10.10). Enfin, l'angle dièdre moyen est de 31.66° ce qui est dans le même ordre de grandeur que les « poly-nanotubes » précédents.

- Propriétés électroniques

La figure 5-14 représente la structure de bandes de notre assemblage d'anneaux connectés par un groupe $(C_2H_2)_{1,5}$ qui a été calculée selon l'axe du tube. Elle est très différente des structures de bandes calculées pour les deux autres « poly-nanotubes » étudiés. Ici, on

remarque très clairement le caractère métallique de l'assemblage, ce qui est très intéressant. Dans cet assemblage, il y a vraiment un fort couplage entre les anneaux induit par leur connexion avec le groupe fonctionnel conjugué. Les visualisations de la moyenne des niveaux d'énergie entre HOMO-1 et LUMO+1 montrent que les niveaux sont exclusivement localisés sur les cycles benzéniques auxquels sont attachés les groupes fonctionnels et sur le groupe $(C_2H_2)_{1,5}$ ce qui explique en effet le caractère métallique.

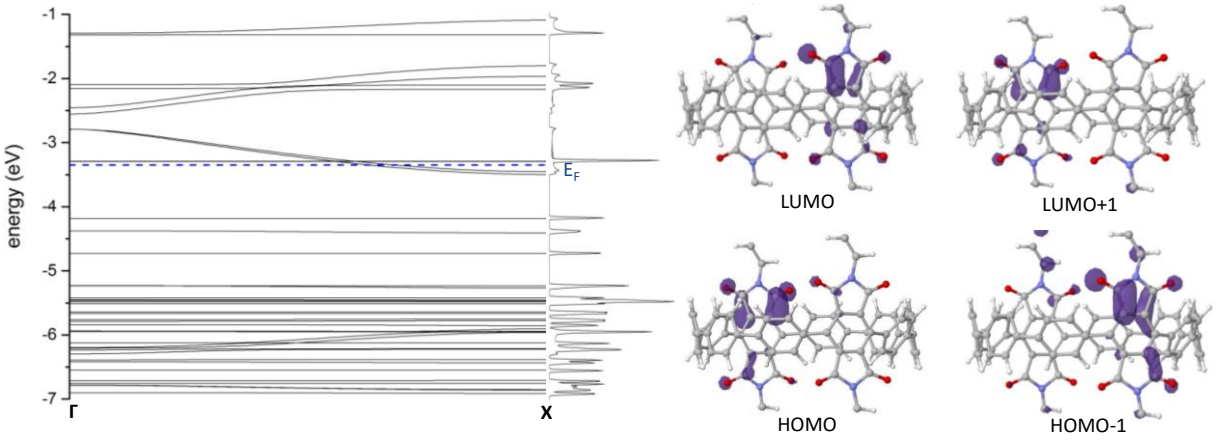



*Figure 5-14 : Structure de bandes et densité d'états calculées par DFT pour l'assemblage composé d'anneaux [10]CPP connectés par un groupe $(C_2H_2)_{1,5}$, le niveau de Fermi de notre tube est représenté en bleu pointillés. Visualisations de la moyenne, entre les points Γ–X, des niveaux HOMO/HOMO-1 ainsi que LUMO/LUMO+1.*

- Propriétés mécaniques

Pour le « poly-nanotube » constitué d'anneaux connectés par les entités $(C_2H_2)_{1,5}$, nous avons étudié le comportement de la structure pour une contrainte allant de -9 % à +11 % selon l'axe du tube et les résultats montrent qu'il n'y a pas de rupture pour notre structure (figure 5-15). Notre système a donc un comportement assez élastique. Lors de la compression, on observe une forte modification structurale au niveau des cycles benzéniques fonctionnalisés alors que le pont polymère reste linéaire (figure 5-15(a)). Cependant, la compression entraîne une moins grande dispersion en énergie par rapport à la traction. Ces essais mécaniques n'ont pas d'influence sur les propriétés électroniques de notre structure car le « poly-nanotube » garde toujours un comportement métallique. Pour finir, nous avons calculé le module d'Young pour cet assemblage et il est du même ordre de grandeur que les deux structures précédentes avec une valeur de 32.4 MPa.

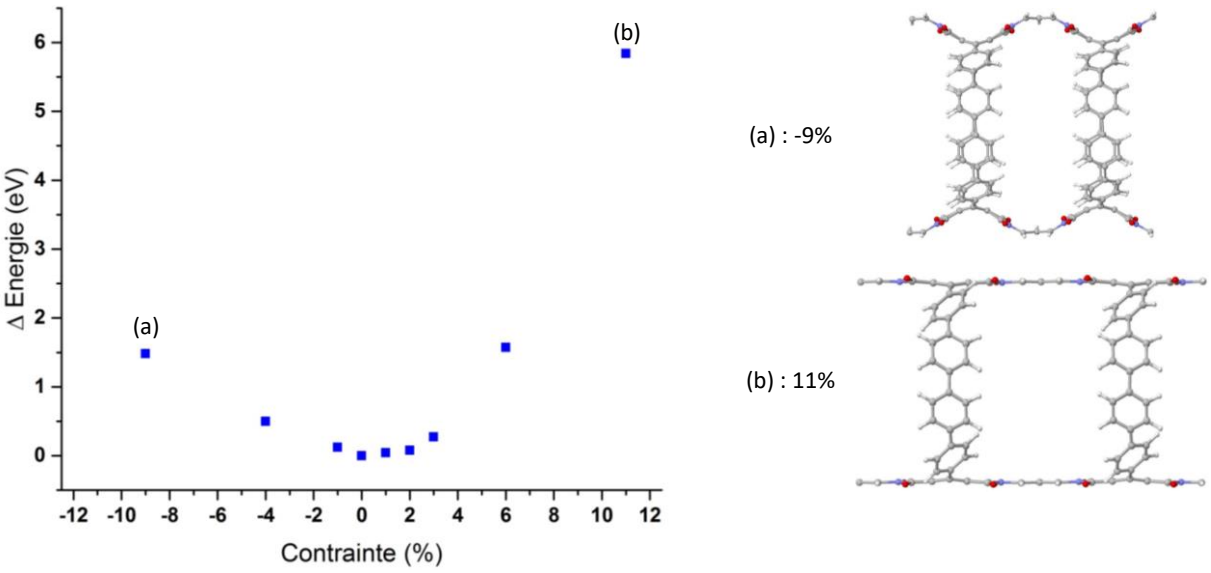



*Figure 5-15 : Graphique représentant ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [10]CPP connectés par un groupe $(C_2H_2)_{1,5}$ avec (a) visualisation de la structure pour une contrainte de -9 % et (b) visualisation de la structure pour une contrainte de +11 %.*

## 3.2 Connexion d'anneaux [8]CPP à partir d'ions métalliques

### 3.2.1 Analyse structurale

Dans cette partie, nous présentons l'assemblage d'anneaux [8]CPP pour former un « poly-nanotube » à partir d'un ion métallique, ici du nickel, qui est piégé très facilement entre quatre amines secondaires pour former un complexe tétraédrique (figure 5-16).

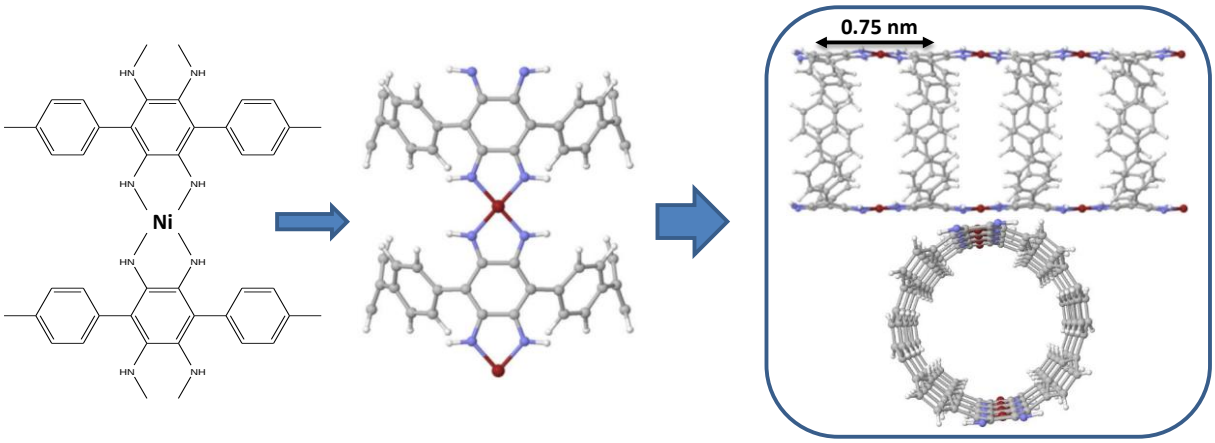



*Figure 5-16 : Représentations de la structure optimisée connectant deux anneaux [8]CPPs à partir d'un ion métallique, ici le nickel, et visualisations du « poly-nanotube » infini par répétition de la structure selon l'axe z.*

Pour cette structure, la distance entre deux anneaux est de 0.75 nm. Cette distance est plus faible que les distances calculées pour les assemblages avec des groupements carbonés et se

rapproche de la distance séparant deux anneaux [8]CPP non liés et en interaction. De plus, le diamètre moyen de ce « poly-nanotube » est de 1.11 nm ce qui est dans le même ordre de grandeur que le diamètre moyen de son SWNT équivalent (8,8) de valeur 1.08 nm. Enfin, l'angle dièdre moyen de cet assemblage est modifié par la fonctionnalisation. En effet, la valeur de l'angle passe de 24° pour un [8]CPP seul à un angle de 32.7° pour cette structure. Cette différence au niveau de l'angle dièdre moyen s'explique par l'alignement face à face des deux cycles benzéniques fonctionnalisés ce qui entraîne, ici aussi, un réarrangement par augmentation des angles dièdres entre les autres cycles.

### 3.2.2 Propriétés électroniques

La figure 5-17 représente la structure de bandes de notre assemblage d'anneaux connectés à partir d'un ion métallique tel que le nickel qui a été calculée selon l'axe du tube. Tout d'abord, la distorsion de la majorité des bandes montre qu'il y a un fort couplage entre les anneaux. De plus, on observe un gap indirect entre le niveau HOMO-Γ et le niveau LUMO-X avec une valeur de 0.29 eV. Nous sommes donc en présence ici d'un « poly-nanotube » qui se comporte comme un semi-conducteur.

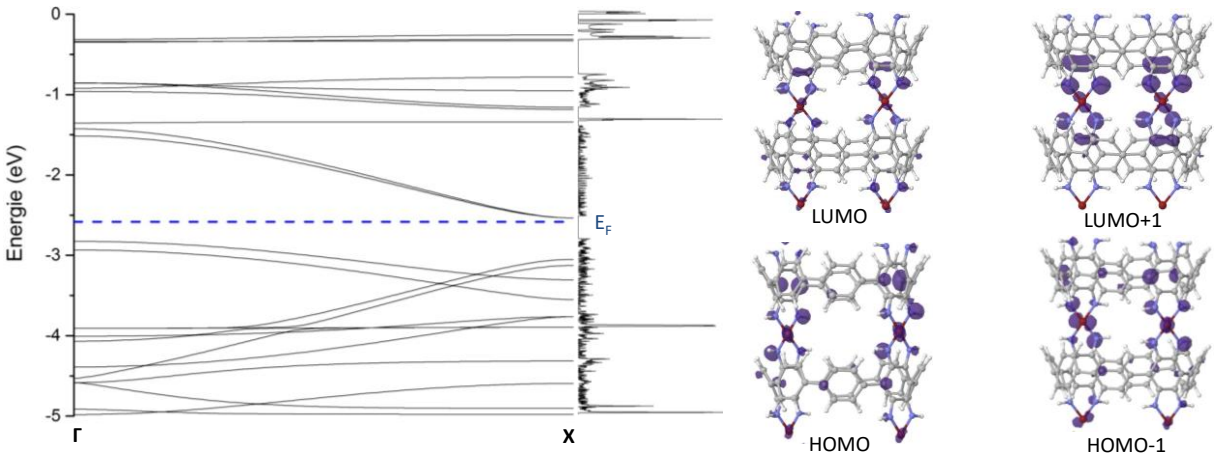



*Figure 5-17 : Structure de bandes et densité d'états calculées par DFT pour l'assemblage composé d'anneaux [8]CPP connectés à partir d'un ion métallique, ici le nickel, le niveau de Fermi de notre tube est représenté en bleu pointillés. Visualisations de la moyenne, entre les points Γ–X, des niveaux HOMO/HOMO-1 ainsi que LUMO/LUMO+1.*

D'autre part, la visualisation moyenne des niveaux HOMO, HOMO-1, LUMO et LUMO+1 montre qu'ils sont localisés sur le complexe métallique qui relie nos deux anneaux, ce qui confirme la petite valeur du gap électronique de ce « poly-nanotube ». Il faut noter que certains niveaux ne sont pas dispersés ce qui correspond à des niveaux de type uniquement moléculaire qui induisent de grands pics dans le tracé de la densité d'états électroniques.

### 3.2.3 Propriétés mécaniques

Sur la figure 5-18, nous avons représenté en bleu les valeurs de ΔÉnergie et en orange l'énergie du gap électronique en fonction de la contrainte appliquée. Les résultats obtenus pour ce « poly-nanotube » sont très intéressants. En effet, on remarque que la valeur du gap électronique est modifiée en fonction de la contrainte appliquée. Le gap augmente lors de la compression tandis qu'il reste relativement stable lors de la traction. Lorsque l'on regarde les structures de nos assemblages pour les contraintes les plus extrêmes, on remarque tout d'abord que la structure pour une compression de -11.9 % est peu envisageable (figure 5 -18(a)). Effectivement, des liaisons nickel-carbone se forment car les anneaux sont beaucoup trop proches les uns des autres. En ce qui concerne l'expansion à 12.7 % (figure 5 -18(b)), le « poly-nanotube » est proche de la rupture car les liaisons au sein du groupe fonctionnel augmentent fortement ce qui induit logiquement une augmentation de notre ΔÉnergie car nous sommes dans une situation très peu stable. Pour finir, nous avons calculé le module d'Young pour ce système qui est de 35.4 MPa.

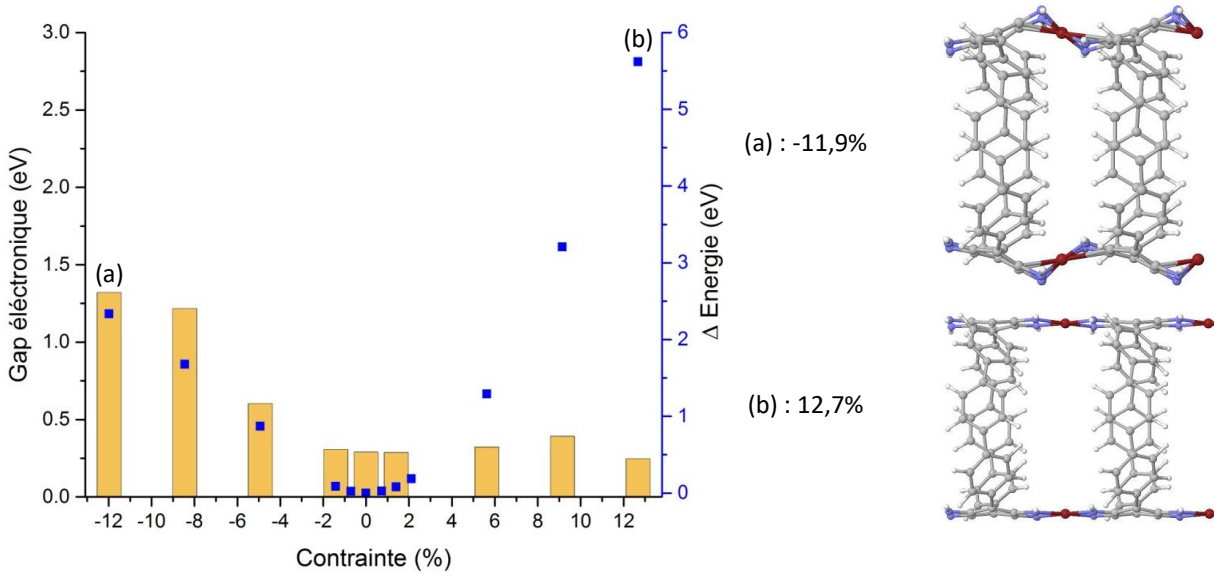



*Figure 5-18 : Histogramme du gap électronique et ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [8]CPP connectés à partir d'un ion métallique, ici le nickel, avec (a) visualisation de la structure pour une contrainte de -11.9 % et (b) visualisation de la structure pour une contrainte de +12.7 %.*

Nous allons maintenant regarder plus en détail les modifications des propriétés électroniques induites par les contraintes appliquées (figure 5-19). Lors de la compression, le gap électronique qui était indirect devient direct car sa valeur augmente à partir de -8.5 % de contrainte (figure 5-19(a)). Ce phénomène est dû à des décalages de bandes car l'énergie du

niveau LUMO-X varie de -2.5 eV pour 0 % à -1.75 eV pour -8.5 %. De plus lors de la traction, le gap électronique reste constant et donc indirect malgré la contrainte (figure 5-19(b)). On remarque cependant que plus le pourcentage de traction augmente, plus les niveaux HOMO-X, HOMO-Γ, LUMO-X et LUMO-Γ diminuent en énergie.

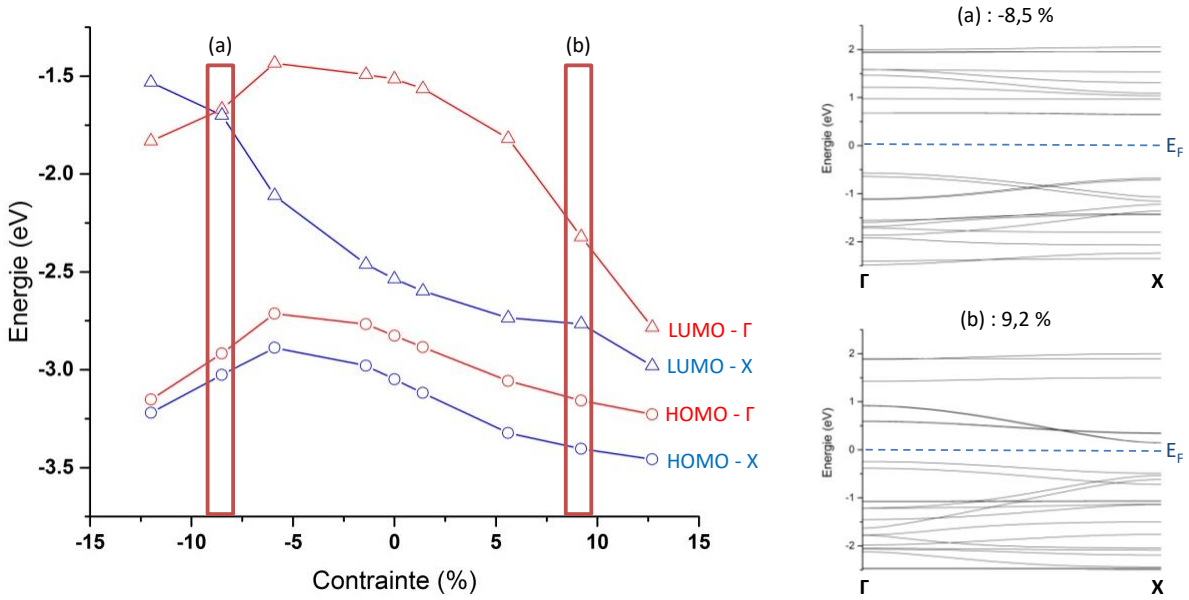



*Figure 5-19 : Graphique représentant les positions des énergies HOMO-X, HOMO-Γ, LUMO-X et LUMO-Γ en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [8]CPP connectés à partir d'un ion métallique et représentations des structures de bande (a) correspondant à la contrainte -8.5 % et (b) correspondant à la contrainte 9.2 %.*

Il est très intéressant de voir dans cette étude que le gap électronique de notre « poly-nanotube » est modulable selon la contrainte appliquée. On peut ainsi passer d'un semi-conducteur à un semi-conducteur à large gap par simple compression du système.

## 3.3 Bilan des fonctionnalisations

Ce début d'étude théorique sur la fonctionnalisation d'anneaux [n]CPP à partir de groupements fonctionnels pour former des « poly-nanotubes » est déjà très prometteur avec les premiers résultats que nous avons obtenus. La partie 3 de ce chapitre a été résumée dans un tableau regroupant les structures étudiées et leurs informations principales (tableau 5-1). Plusieurs paramètres sont très intéressants comme par exemple le diamètre moyen des anneaux qui reste constant lors de la formation de nos assemblages. Il est donc possible de choisir le diamètre du « poly-nanotube » en fonction du diamètre du [n]CPP utilisé. De plus, la structure des « poly-nanotubes » est tubulaire ce qui répond bien à l'objectif principal du projet initial qui était faire un assemblage qui ressemble structurellement à un SWNT. Ensuite,

il est important de souligner qu'il est possible de moduler le caractère électronique de l'assemblage en fonction du groupe fonctionnel utilisé. Effectivement dans notre étude, nous avons montré que l'assemblage pouvait se comporter comme un semi-conducteur à gap large, comme un métallique ou comme un semi-conducteur. En ce qui concerne le module d'Young calculé pour nos systèmes, il est plus compliqué d'émettre des conclusions car nous faisons des approximations pour arriver à cette valeur du module comme nous l'expliquons en annexe 1. Un SWNT de diamètre de 1.37 nm a un module d'Young compris entre 0.990 TPa et 1.240 TPa[263–265] tandis qu'un polyacétylène a un module d'Young compris entre 50 et 300 GPa selon les études[266,267]. À titre de comparaison, nos systèmes « poly-nanotubes » sont donc 100 fois moins rigide qu'un polymère ce qui est le principal inconvénient structural de nos assemblages. Pour pallier à cette difficulté, il serait envisageable de rigidifier un peu plus nos structures en utilisant quatre points d'attache au lieu de deux.

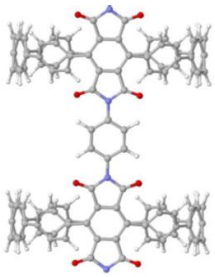
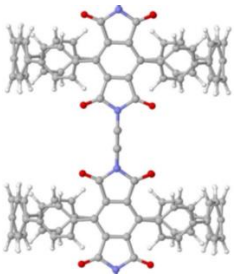
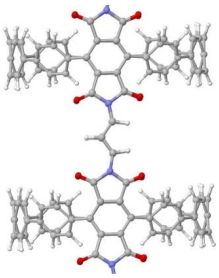
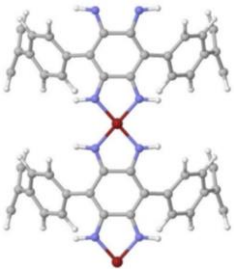
| Connexion | [10]CPP - Phénylène | [10]CPP – Triple liaison C | [10]CPP - Polyacétylène | [8]CPP – Complexe Métallique |
|---|---|---|---|---|
| Structures |  |  |  |  |
| Type | Semi-conducteur à gap large | Semi-conducteur à gap large | Métallique | Semi-conducteur |
| Diamètre | 1.37 nm | 1.37 nm | 1.37 nm | 1.11 nm |
| Distance CPP – CPP | 1.23 nm | 1.05 nm | 1.16 nm | 1.08 nm |
| Module d'Young théorique | 38.9 MPa | 32.8 MPa | 32.4 MPa | 35.4 MPa |

*Tableau 5-1 : Récapitulatif des informations importantes sur les « poly-nanotubes » étudiés dans la partie 3 de ce chapitre : structure des assemblages, type de comportement, diamètre, distance inter-anneaux et module d'Young théorique calculé.*

Suite à cette étude détaillée sur la fonctionnalisation et la connexion d'anneaux [n]CPP, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux assemblages constitués d'anneaux [10]CPP. Nous avons vu dans le chapitre précédent, la possibilité d'aligner des anneaux grâce au dimère $(C_{59}N)_2$. Nous allons donc regarder une structure finie composée de deux anneaux connectés que l'on va mettre en interaction avec un dimère d'azafullerènes pour voir les interactions qu'il peut y avoir entre les deux entités.

# 4 Alignement d'anneaux grâce au dimère $(C_{59}N)_2$

L'utilisation d'un dimère $(C_{59}N)_2$ pour aligner des anneaux [n]CPP sur un même axe est primordiale pour palier à la problématique de la connexion des anneaux. En effet si l'on essaye de connecter des anneaux sans support, on s'expose à la possibilité de former des structures non alignées dans lesquelles un anneau se lie à deux anneaux différents et non à un seul (figure 5-20(a)). Une solution à ce problème serait d'utiliser un dimère $(C_{59}N)_2$ permettant d'aligner deux anneaux pour les connecter ensemble et ainsi former un « poly-nanotube » (figure 5-20(b)).

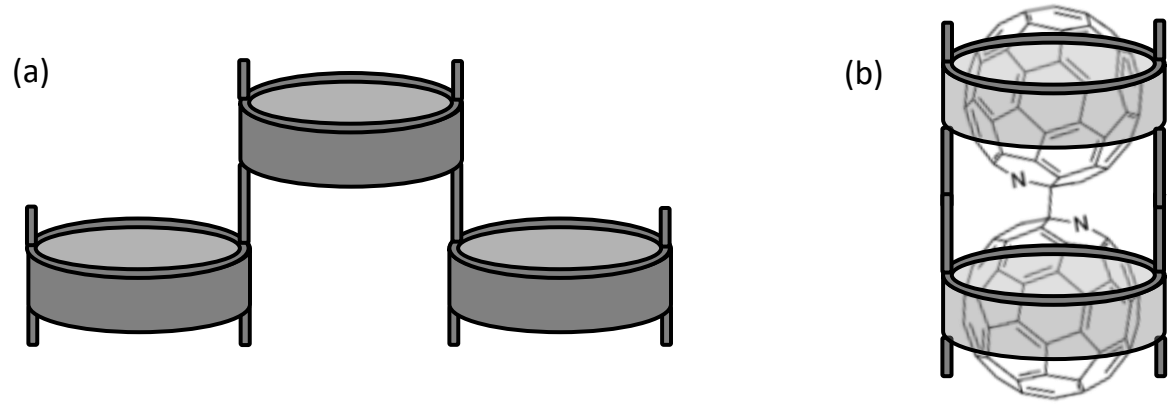



*Figure 5-20 : (a) Schéma représentant une structure possible après connexion d'anneaux fonctionnalisés sans l'utilisation d'un support. (b) Schéma représentant la structure tubulaire de deux anneaux connectés et alignés avec l'utilisation d'un dimère $(C_{59}N)_2$ comme support de synthèse.*

Pour regarder les interactions entre les anneaux et le dimère d'azafullerènes nous allons commencer par optimiser une structure finie avec deux anneaux connectés. Ces derniers auront une fonctionnalisation dont la terminaison est une liaison N-H. Il faudra ensuite faire l'optimisation dans une grande cellule élémentaire pour avoir l'énergie totale d'un élément isolé. Puis, nous ferons le même calcul avec le dimère au milieu de la structure ce qui nous donnera une énergie de cohésion calculée selon l'équation (5.1) :

$$E_{cohésion} = E_{Assemblage+dimère} - \underbrace{\left(E_{assemblage} + E_{dimère}\right)}_{\text{structure isolée}} \qquad (5.1)$$

Ici, E correspond à l'énergie totale après optimisation.

Mise à part l'énergie de cohésion, nous avons aussi calculé le transfert de charge entre les deux entités par la méthode de Mulliken et nous avons étudié la structure, plus

particulièrement le diamètre moyen des anneaux et la distance inter-anneaux. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau 5-2.

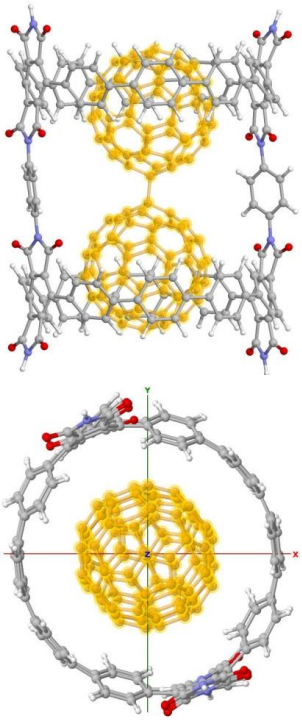
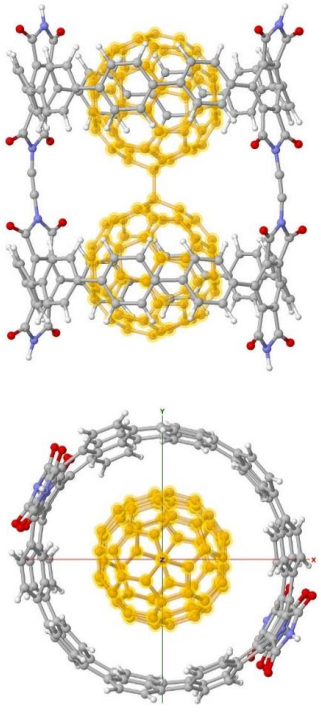
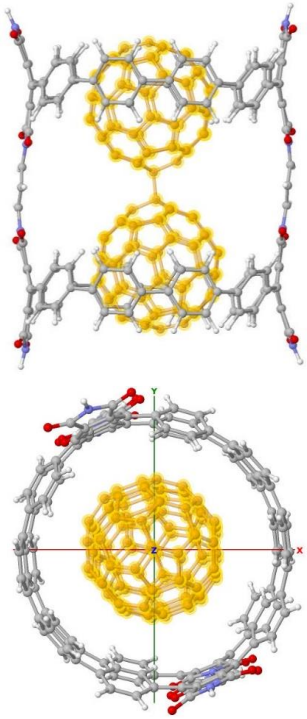
| Connexion | [10]CPP - Phénylène | [10]CPP – Triple liaison C | [10]CPP - Polyacétylène |
|---|---|---|---|
| Structures avec $(C_{59}N)_2$ |  |  |  |
| Distance CPP - CPP | 1.228 nm | 1.046 nm | 1.132 nm |
| Diamètre moyen | 1.37 nm | 1.37 nm | 1.37 nm |
| Transfert de Charge | 0.33e | 0.33e | 0.44e |
| Énergie de cohésion | **-2.795 eV** | **-2.708 eV** | **-2.868 eV** |

*Tableau 5-2 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus sur les « poly-nanotubes » étudiés dans la partie 4 de ce chapitre : visualisation des structures, distance moyenne inter-anneaux, diamètre moyen, transfert de charge des anneaux vers le dimère et énergie de cohésion.*

À première vue lorsque l'on regarde les structures finies de ces « poly-nanotubes », on remarque tout de suite que les anneaux connectés sont moins rigides que les structures des chaînes infinies d'anneaux connectés étudiées précédemment. En effet, la distance moyenne inter-anneaux est légèrement réduite par rapport à celle observée pour une chaîne infinie. Cette différence s'explique par le fait qu'un anneau dans une structure finie à deux anneaux a moins de contraintes autour de lui, grâce aux terminaisons N-H, car il n'a pas de second voisin. Cette diminution de contrainte est notamment visible pour le « poly-nanotube »

[10]CPP-Phénylène où le groupe fonctionnel peut avoir un léger mouvement de rotation. D'autre part, le diamètre moyen de nos anneaux est, quant à lui, inchangé après introduction du dimères $(C_{59}N)_2$ au sein de l'assemblage.

En ce qui concerne l'énergie de cohésion de nos complexes supramoléculaires, qui a été calculée selon la formule (5-1), on remarque qu'il y a une forte cohésion entre le dimère et l'assemblage d'anneaux : -2.795 eV pour le [10]CPP-Phénylène, -2.708 eV pour le [10]CPP-Triple liaison C et –2.868 eV pour [10]CPP-Polyacétylène. Ces valeurs d'énergie de cohésion sont dues aux interactions π-π entre l'assemblage d'anneaux et les deux azafullerènes ($C_{59}N$) mais aussi dues au transfert de charge entre les deux entités. En effet pour le [10]CPP-Phénylène et le [10]CPP-Triple liaison C, le transfert de charge est de 0.33 e alors qu'il est de 0.44 e pour le [10]CPP-Polyacétylène.

Le principal problème de l'utilisation d'un dimère comme support est sa taille car il n'est possible d'aligner et de connecter que deux anneaux avec une telle molécule. Il faudrait alors utiliser un support de diamètre équivalent mais possédant une répétition d'objets plus grande afin de former des « poly-nanotubes » plus longs. De plus, l'énergie de cohésion calculée ci-dessus pour ces assemblages est élevée ce qui peut induire une nouvelle problématique qui serait voir s'il est possible d'extraire le support facilement une fois les anneaux liés.

# 5 Conclusions et Perspectives

Ce chapitre traite du concept général et innovant de la création d'une nouvelle famille de « poly-nanotubes » par la connexion d'anneaux entre eux grâce à des groupes fonctionnels. La synthèse de ces nouveaux anneaux fonctionnalisés est en projet dans l'équipe de notre collaborateur Hermann Wegner en Allemagne pour pouvoir faire des essais expérimentaux d'assemblages et ainsi vérifier nos résultats théoriques.

La formation de ces « poly-nanotubes » est très intéressante car ces derniers possèdent quelques propriétés identiques à celles des SWNTs tout en gardant la flexibilité chimique des polymères. En effet, il est possible de contrôler le diamètre du tube désiré en choisissant la taille du CPP qui sera introduit dans le système. De plus, le comportement électronique de ces « poly-nanotubes » est modulable car il est possible d'avoir un tube métallique, semi-

conducteur à large gap ou semi-conducteur en choisissant simplement le groupe fonctionnel correspondant pour connecter les anneaux.

Nous avons aussi vu que l'alignement des anneaux était très important pour ne pas former des structures aléatoires. Nous avons donc besoin d'un support permettant la bonne connexion des anneaux ensemble. Le dimère $(C_{59}N)_2$ paraît intéressant dans le cas de l'anneau [10]CPP mais nous devons trouver des solutions pour connecter ensemble un nombre supérieur à deux anneaux.

Les perspectives de ce chapitre sont nombreuses car il reste encore beaucoup d'études théoriques pour mieux comprendre de tels systèmes et pour étudier toutes les étapes de la formation de telles structures. Nous avons pour projet d'essayer d'autres fonctionnalisations afin de voir s'il est possible d'augmenter le panel des propriétés induites sur nos assemblages. De plus, nous aimerions trouver un système de support permettant à la fois de connecter les anneaux entre eux mais aussi de former des structures composées d'un nombre d'anneaux supérieur à deux. C'est dans ce cadre qu'un financement « Paris Scientifique Régionaux » a été donné par la région Pays de le Loire pour le recrutement d'un post-doctorant dans le cadre du projet NEWTUBE porté par Dr. Chris Ewels et Dr. Denis Jacquemin afin de poursuivre cette étude pour arriver jusqu'à avoir une preuve de concept expérimentale de la formation de ces « poly-nanotubes ».

# 6 Annexe

## Calcul du module d'Young appliqué aux anneaux connectés

- Module d'Young

Le calcul du module d'Young a été réalisé de la même manière que dans la thèse de Philipp Wagner[30]. En effet, le module d'Young (E) est défini comme le rapport entre la contrainte de traction ou compression appliquée à un matériau et la déformation relative dans un régime linéaire, dans la limite de petites déformations. Il peut être écrit selon la formule (5.2) suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{5.2}$$

Avec σ la contrainte et ε l'allongement relatif aussi nommé déformation relative.

L'allongement relatif ε correspond à la variation fractionnaire de longueur le long de l'axe de la contrainte appliquée tandis que la contrainte σ correspond à une force F par unité de surface. En résumé, l'équation (5.3) indique que :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F * l_0}{A * \Delta l} \tag{5.3}$$

Où $F/A$ correspond à la contrainte σ, A étant la surface, et $\Delta l/l_0$ est l'allongement relatif ε.

Lors de nos calculs par DFT, nous pouvons décrire la contrainte d'un système *via* l'énergie totale ($U_T$) du système. Nous pouvons ensuite représenter le système contraint sous la forme d'un polynôme d'ordre n comme le montre la relation (5.4) :

$$U_T(\varepsilon) = a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3 + \cdots + C \tag{5.4}$$

Les déformations sont induites par augmentation de la cellule élémentaire de notre système. Puis, nous laissons relaxer les atomes pour obtenir une nouvelle énergie pour une contrainte donnée. Nous obtenons donc un $\Delta U(\varepsilon)$ qui peut être exprimé comme la différence de l'énergie totale $U_T(\varepsilon)$ et l'énergie totale à l'équilibre $U_T(0)$. Lorsqu'on applique une petite déformation, inférieure à 3 %, nous sommes dans un régime harmonique ce qui nous permet de simplifier $U_T(\varepsilon)$ par une fonction quadratique induisant que a, c , … ≈ 0 dans l'équation (5.4). Une nouvelle équation (5.5) est obtenue :

$$\Delta U(\varepsilon) = U_T(\varepsilon) - U_T(0) \approx b\varepsilon^2 \tag{5.5}$$

Nous pouvons donc maintenant déduire la force F de l'énergie U en utilisant la dérivée première selon la relation (5.6) :

$$F = -\frac{\partial U(\varepsilon)}{\partial l} = -\frac{\partial U(\varepsilon)}{\partial \varepsilon\, l_o} \tag{5.6}$$

En utilisant les équations (5.3), (5.5) et (5.6), nous pouvons écrire le module d'Young en considérant le cas harmonique selon l'équation (5.7) suivante :

$$E = \frac{F}{A_0\varepsilon} = \frac{\partial U(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{1}{l_0 A_0 \varepsilon} = \frac{2b\varepsilon}{l_0 A_0 \varepsilon} = \frac{2b}{A_0 l_0} = \frac{2b}{V_0} \tag{5.7}$$

Avec $V_0$ correspondant au volume du système à l'équilibre.

Il faut noter que cette approche a déjà été utilisée dans la littérature[265,268,269].

- Approximations utilisées

Nous allons présenter ici les approximations importantes que nous avons dû faire lors de notre calcul du module d'Young sur nos structures composées d'un assemblage d'anneaux connectés par deux liaisons ou groupes fonctionnels.

La première approximation concerne le régime harmonique, ce régime est cependant éloigné du comportement de nos assemblages. La figure 5-20 nous montre l'exemple de la structure [10]CPP-Phénylène.

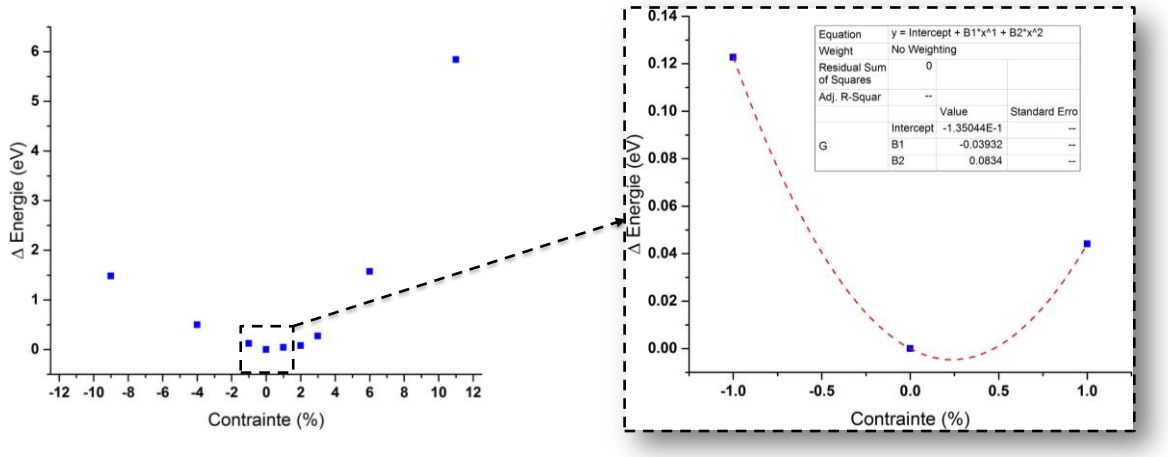



*Figure 5-21 : Graphique représentant ΔÉnergie en fonction de la contrainte appliquée selon l'axe z du « poly-nanotube » qui est composé d'anneaux [10]CPP connectés par un groupe $(C_2H_2)_{1,5}$ et zoom sur le régime quadratique pour les petites déformations d'équation $U_T(\varepsilon)=0.0834\varepsilon^2-0.03932\varepsilon-1.34E^{-1}$.*

La deuxième approximation concerne le volume pris en compte pour nos assemblages. En effet, on fait ici l'approximation que le volume de notre assemblage est le même que celui d'un nanotube équivalent (figure 5-21).

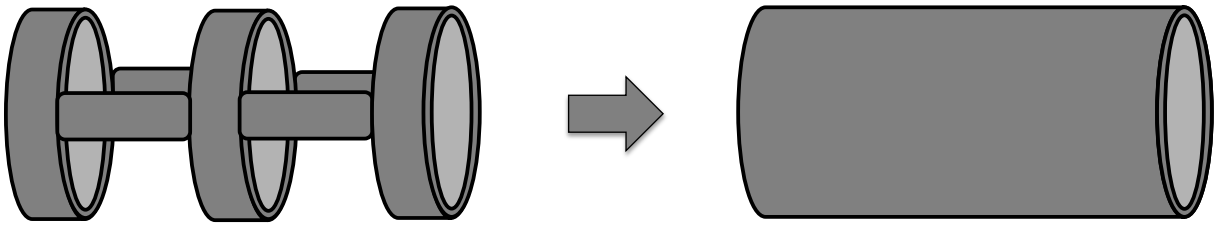


*Figure 5-22 : Schéma de l'approximation faite sur le volume d'un « poly-nanotube » que l'on considère proche du volume d'un nanotube équivalent.*

Nous devons aussi nous intéresser à l'épaisseur atomique prise en compte pour le cylindre. Ici, nous allons utiliser la même épaisseur que celle utilisée pour la thèse de Philipp Wagner et qui est estimée à 3.3 Å. Cette valeur correspond à environ la distance entre deux feuillets de graphène dans du graphite.

Au final, le module d'Young est calculé selon la formule (5.8) suivante :

$$E = \frac{2b}{(\pi/4) \cdot h \cdot (D^2 - d^2)} \qquad (5.8)$$

Avec h correspondant à la taille de la cellule élémentaire optimisée de l'assemblage à l'état fondamental, D au diamètre externe du tube et d au diamètre interne du tube.



*千里の道も一歩から*

*Even a road of thousand miles begins with a single step*

Proverbe japonais

# Chapitre 6

# Interactions entre les CPPs et les nanomatériaux carbonés

Les trois chapitres précédents traitent des principaux travaux de cette thèse, c'est-à-dire l'étude théorique de la fonctionnalisation des anneaux [n]CPP jusqu'à leur connexion entre eux pour former un « poly-nanotube » aux propriétés intéressantes. Ce dernier chapitre va regrouper des projets qui ont été réalisés, en plus du travail présenté jusqu'ici, et qui traite plus particulièrement les interactions entre les anneaux [n]CPP avec des nanomatériaux carbonés. Notre motivation principale est toujours d'obtenir des CPPs auto-organisés dans des systèmes à 1 ou 2 dimensions.

C'est dans ce cadre que nous allons tout d'abord étudier les interactions entre un fullerène $C_{60}$ et des anneaux [n]CPP, avec n = 6 et 8, pour modéliser plusieurs arrangements d'auto-organisation entre ces deux entités. Puis, nous allons regarder les interactions mises en jeu lors de l'assemblage d'anneaux [9], [10] et [12]CPP avec un SWNT en utilisant les approches théoriques DFT et MD mais aussi à partir d'une étude expérimentale. Enfin, la structuration en réseau à deux dimensions d'anneaux [8]CPP sera modélisée puis comparée avec la littérature.

Toutes ces études sont encore en cours mais les premiers résultats permettent déjà de voir les nombreuses possibilités de structurations et de formations d'assemblages auto-organisés avec les anneaux [n]CPP.

# 1 Interactions des [n]CPPs avec le fullerène $C_{60}$

## 1.1 Mise en contexte

Les études concernant l'interaction entre un anneau [10]CPP et une molécule de fullerène $C_{60}$ sont bien connues dans la littérature comme nous avons déjà pu le voir dans les chapitres 2 et 4 de ce manuscrit. L'équipe de Yuan en 2015 a étudié les interactions entre les anneaux [n]CPP, avec n = 10, 9 et 8, et le fullerène $C_{60}$[228]. Cette étude théorique a montré quelles étaient les structures stables pour ces différents assemblages. Pour le [9]CPP@$C_{60}$, un minimum énergétique a été calculé avec une distance de 3.01 Å entre l'anneau CPP et le centre du $C_{60}$. Pour le [8]CPP@$C_{60}$, ce minimum a été calculé avec une distance de 4.82 Å. L'encapsulation d'un fullerène $C_{60}$ dans un anneau [10]CPP modifie la cristallisation de ce dernier (figure 6-1) d'un réseau monoclinique $P_{2_1/c}$ (figure 6-1(a)) vers un réseau triclinique $P_{-1}$ (figure 6-1(b)).

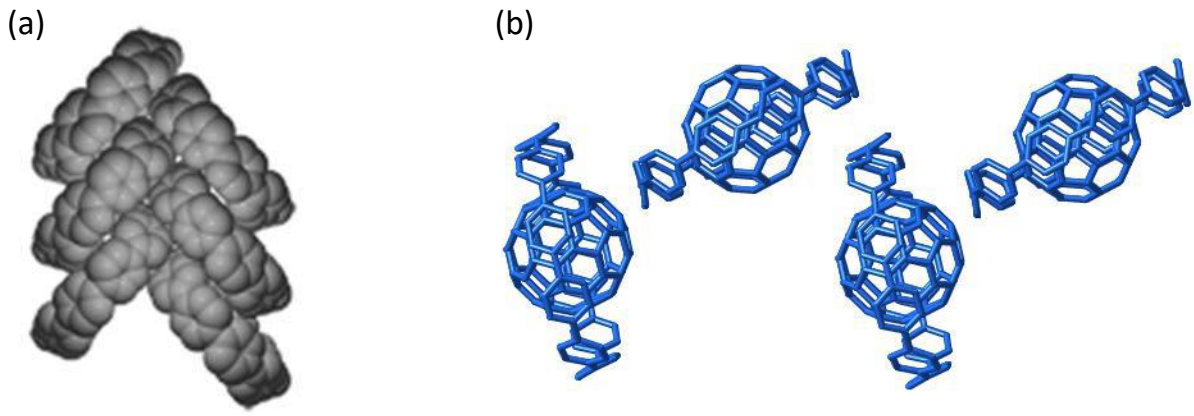



*Figure 6-1 : Représentation de la structure cristalline (a) d'anneaux [10]CPP et (b) du complexe [10]CPP@$C_{60}$. d'après Xia et al.*[191].

La question soulevée ici est de savoir s'il est possible d'empêcher la cristallisation des [n]CPP entre eux, en particulier les anneaux [8] et [6]CPP, en introduisant des fullerènes $C_{60}$ pour former une auto-organisation de ces deux molécules. Un autre moyen pour empêcher cette cristallisation est de substituer les atomes d'hydrogène des anneaux [n]CPPs par des halogènes, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3. L'idée principale de cette étude est d'essayer de trouver une nouvelle méthode pour former des structures tubulaires. Pour cela, nous allons tout d'abord regarder les interactions mises en jeu entre les anneaux [n]CPP non fonctionnalisés ou fonctionnalisés par des halogènes. Puis, nous avons modélisé les

assemblages de ces anneaux avec le $C_{60}$ formant une structure tubulaire. Enfin, nous avons calculé l'énergie de cohésion de ces assemblages pour en déduire la stabilité de nos systèmes.

## 1.2 Interactions [8]CPP-X@$C_{60}$ avec X = H, F et mixte H/F

### 1.2.1 Interactions [8]CPP-[8]CPP

Avant d'examiner les assemblages [8]CPP-X@$C_{60}$, avec X = H, F et mixte H/F, nous nous sommes intéressés séparément aux interactions entre les anneaux et entre les fullerènes. En effet, nous avons calculé l'énergie de cohésion pour estimer leurs distances d'interactions optimales lorsque les anneaux [8]CPP-X se regroupent selon une structure tubulaire (figure 6-2). Nous avons réalisé la même étude pour les fullerènes $C_{60}$.

En ce qui concerne les anneaux [8]CPP, on remarque sur la figure que la fonctionnalisation permet l'augmentation de la distance inter-anneaux lorsqu'ils sont face à face. En effet, cette distance est de 5.7 Å pour les anneaux [8]CPP-H (figure 6-2(a)) alors qu'elle est de 6.6 Å pour les [8]CPP-F (figure 6-2(b)). Logiquement pour les anneaux [8]CPP-H/F, la distance inter-anneau est intermédiaire avec une valeur de 5.9 Å qui est intermédiaire à celles calculées pour des anneaux entièrement fonctionnalisés (figure 6-2(c)).

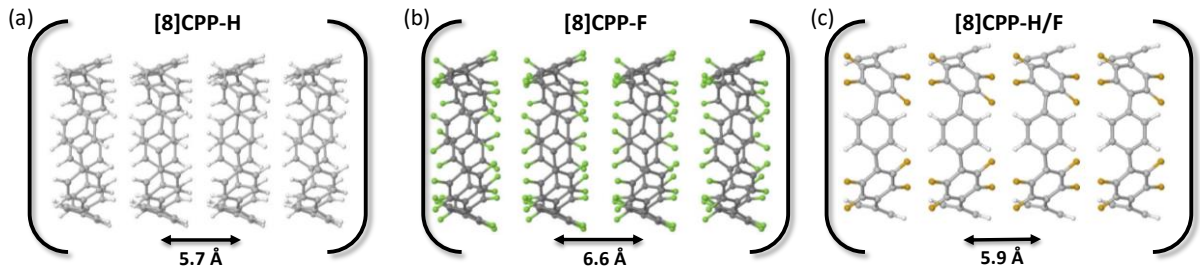



*Figure 6-2 : Représentations des structures infinies composées de plusieurs anneaux [8]CPP-X face à face et distance inter-anneaux avec X = (a) H ; (b) F ; (c) mixte H/F.*

D'autre part, l'étude des interactions entre des fullerènes $C_{60}$, dans le chapitre 2, a montré que ces molécules cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées. Dans un cristal, la distance minimale inter-$C_{60}$ est de 9.89 Å alors qu'elle est de 9.75 Å pour une chaîne unidimensionnelle de fullerènes $C_{60}$.

### 1.2.2 Interactions [8]CPP-H@$C_{60}$

Nous allons maintenant nous intéresser aux assemblages [8]CPP-H@$C_{60}$. Pour cette étude, nous avons commencé par regarder l'interaction entre le fullerène $C_{60}$ et l'anneau [8]CPP-H.

Pour cela, nous avons modélisé cet assemblage pour différentes distances entre l'anneau [8]CPP et le centre du fullerène $C_{60}$ en appliquant à chaque calcul une distance fixe entre les deux molécules (figure 6-3(a)). Puis en optimisant plus en détail la structure, on obtient la distance inter-molécules, d'une valeur de 4.92 Å, pour laquelle l'assemblage est le plus stable (figure 6-3(b)). Ce résultat est en accord avec la distance de 4.82 Å reportée dans la littérature d'après Yuan *et al.*[228].

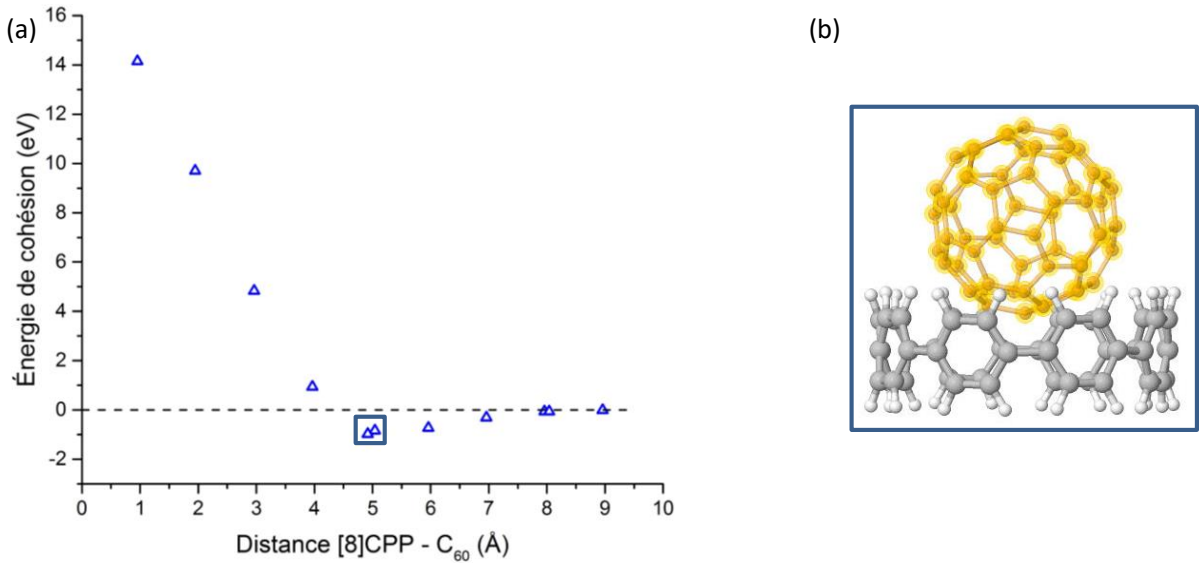



*Figure 6-3 : (a) Graphique représentant l'énergie de cohésion pour former un assemblage [8]CPP@$C_{60}$ en fonction de la distance entre l'anneau [8]CPP et le centre du fullerène $C_{60}$. (b) Représentation de la structure [8]CPP@$C_{60}$ la plus stable pour une distance inter-molécules de 4.92 Å.*

Ce cas est intéressant car il montre qu'une structure stable entre un fullerène $C_{60}$ et un anneau [8]CPP est envisageable malgré le mauvais accord en taille entre ces deux entités. Il est donc possible d'imaginer un assemblage $([8]CPP)_2@C_{60}$ où les deux anneaux [8]CPP prennent en sandwich le fullerène $C_{60}$ pour ensuite former une chaîne alternant ces deux molécules.

### 1.2.3 Chaîne unidimensionnelle de [8]CPP-X@$C_{60}$ avec X = H, F et mixte H/F

Nous allons donc, dans cette partie, étudier des chaînes unidimensionnelles composées d'assemblages [8]CPP-X@$C_{60}$ répétés selon l'axe z, avec X = H, F et mixte H/F. Commençons tout d'abord par la chaîne alternant des anneaux [8]CPP-H et des fullerènes $C_{60}$.

- Chaîne unidimensionnelle de [8]CPP-H@$C_{60}$

Après optimisation de la chaîne unidimensionnelle [8]CPP-H@$C_{60}$, alternant des anneaux [8]CPP-H et des fullerènes $C_{60}$, on obtient une distance inter- $C_{60}$ de 9.68 Å (figure 6-4(a)). Cette

distance est légèrement plus courte que celle calculée pour la structure cristalline de fullerènes, qui était de 9.75 Å, ce qui signifie que les $C_{60}$ doivent être en interaction dans la chaîne unidimensionnelle [8]CPP-H@$C_{60}$. Ici, l'énergie de cohésion de la chaîne est calculée selon la relation (6.1) :

$$E_{cohésion} = E_T - E_{C_{60}} - E_{[8]CPP} \quad (6.1)$$

Avec : $E_T$ l'énergie totale du complexe ; $E_{C_{60}}$ l'énergie de référence d'un fullerène $C_{60}$ ; $E_{[8]CPP}$ l'énergie de référence d'un anneau [8]CPP.

Cependant, pour calculer l'énergie de cohésion plusieurs possibilités s'offrent à nous dans le choix des énergies de référence. En effet pour le terme $E_{C_{60}}$ , nous pouvons utiliser l'énergie totale de fullerènes $C_{60}$ cristallisés, formant une colonne 1D ou bien de la molécule libre. De plus pour le terme $E_{[8]CPP}$, nous pouvons considérer l'énergie totale des anneaux [8]CPP lorsqu'ils forment une colonne 1D ou bien de la molécule libre. Ici, considérer l'énergie totale des molécules libres est peu réaliste donc nous allons calculer l'énergie de cohésion à partir de l'énergie totale des formes cristallisées, nommée ($E_{cohésion\text{-}cristal}$), ou de l'énergie totale d'une colonne 1D, nommée ($E_{cohésion\text{-}ligne}$), ce qui donnera une bonne estimation de la stabilité expérimentale de l'assemblage.

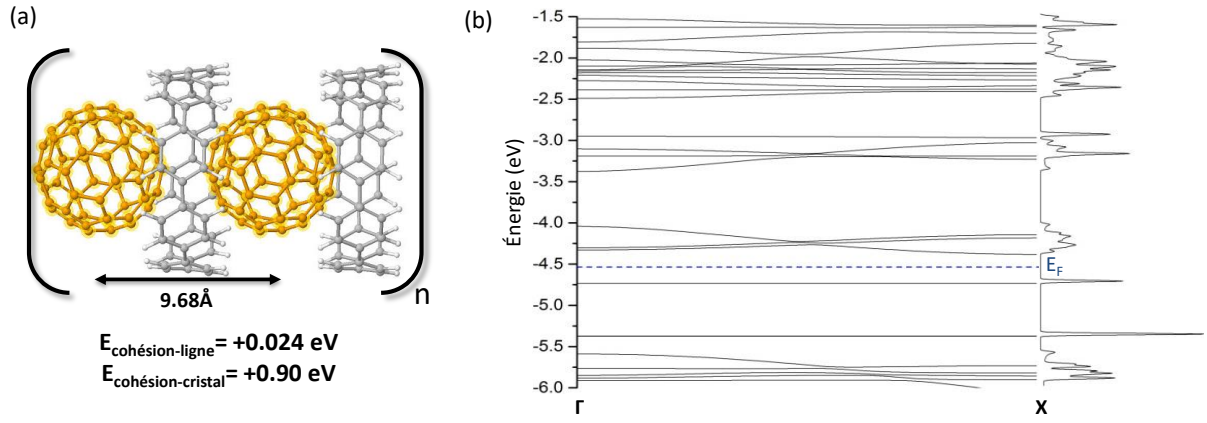



*Figure 6-4 : (a) Représentation de la structure de la chaîne unidimensionnelle [8]CPP-H@$C_{60}$ et valeurs des énergies $E_{cohésion\text{-}ligne}$ et $E_{cohésion\text{-}cristal}$. (b) Structure de bandes et densité d'états calculées par DFT pour la chaîne unidimensionnelle [8]CPP@$C_{60}$ selon l'axe z.*

Après les calculs d'énergie de cohésion pour la chaîne unidimensionnelle de [8]CPP-H@$C_{60}$, nous obtenons des valeurs de +0.024 eV et +0.90 eV respectivement pour $E_{cohésion\text{-}ligne}$ et $E_{cohésion\text{-}cristal}$. La formation de la chaîne {-$C_{60}$-[8]CPPH-}$_n$ est donc endothermique, il est très peu probable de former ce type d'assemblage. La structure de bandes de cette chaîne a des

niveaux distordus ce qui indique la présence d'interactions entre les fullerènes $C_{60}$ alors que les niveaux moléculaires (niveaux horizontaux) correspondent aux anneaux [8]CPP qui sont trop éloignés les uns des autres pour interagir ensemble (figure 6-4(b)).

Nous allons maintenant faire la même étude avec l'anneau [8]CPP fonctionnalisé par des atomes de fluor et par un mixte d'atomes fluor/hydrogène afin de voir s'il est possible de faire varier favorablement l'énergie de cohésion pour pouvoir former ce type de chaîne.

- [8]CPP-X@$C_{60}$ avec X = F et mixte H/F

Dans ce cas, nous avons modélisé la chaîne unidimensionnelle [8]CPP-H/F@$C_{60}$ composée d'anneaux [8]CPP fonctionnalisés avec 50 % d'atomes de fluor. L'optimisation de cette chaîne indique que la distance inter-$C_{60}$ est de 9.87 Å (figure 6-5(a)). On remarque que la valeur de cette distance, après semi-fonctionnalisation, augmente par rapport à celle de la chaîne [8]CPP-H@$C_{60}$. Cette distance $C_{60}$-$C_{60}$ reste cependant dans la bonne gamme de longueur pour qu'il y ait une interaction entre les fullerènes $C_{60}$. Nous pouvons confirmer ces résultats avec la structure de bandes qui indique des niveaux distordus correspondent à ces interactions.

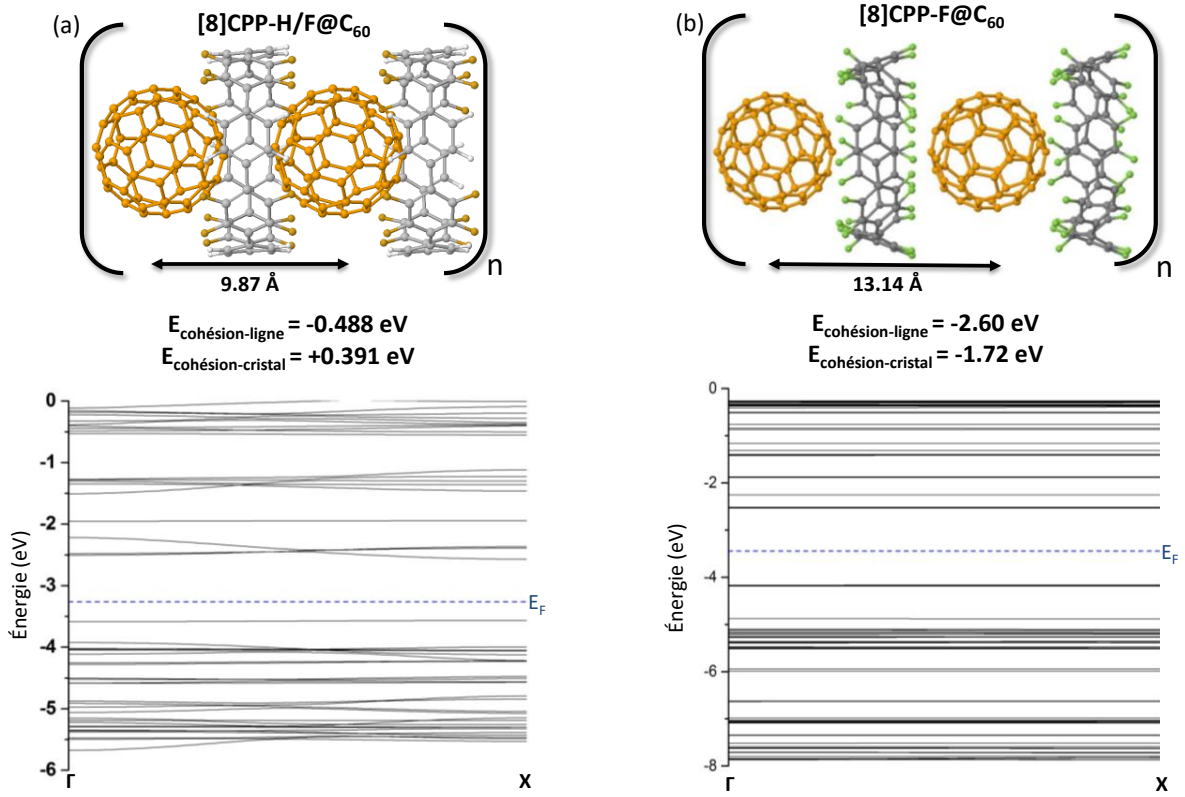



*Figure 6-5 : Représentations de la structure, des valeurs des énergies $E_{cohésion\text{-}ligne}$ et $E_{cohésion\text{-}cristal}$ et de la structure de bandes calculée par DFT pour la chaîne unidimensionnelle (a) [8]CPP-H/F@$C_{60}$ et (b) [8]CPP-F@$C_{60}$.*

De plus, on remarque que les énergies de cohésion calculées deviennent plus favorables. En effet, l'énergie $E_{cohésion\text{-}ligne}$ est à -0.488 eV ce qui induit une formation exothermique alors que l'énergie $E_{cohésion\text{-}cristal}$ est à +0.391 eV ce qui n'est pas encore assez favorable.

D'autre part, lorsque l'anneau [8]CPP est entièrement fonctionnalisé avec des atomes de fluor pour former la chaîne unidimensionnelle [8]CPP-F@$C_{60}$, la valeur de la distance $C_{60}$-$C_{60}$ est de 13.14 Å après optimisation (figure 6-5(b)). Ainsi, la distance inter-$C_{60}$ est considérablement augmentée ce qui induit que les fullerènes sont trop éloignés pour être en interaction. Ce résultat est confirmé par la structure de bandes de cette chaîne car comme les niveaux sont tous horizontaux, nous nous trouvons dans le cas où tous les niveaux sont moléculaires. Il n'y a donc aucune interaction entre les fullerènes. Cependant, cette fonctionnalisation permet de diminuer de manière conséquente les énergies de cohésion, -2.60 eV pour $E_{cohésion\text{-}ligne}$ et -1.72 eV pour $E_{cohésion\text{-}cristal}$, qui rendent favorable la formation d'une telle chaîne.

### 1.2.4 Conclusions

Dans cette étude, nous avons modélisé l'auto-assemblage d'anneaux [8]CPP et de fullerèenes $C_{60}$ pour la formation de structures tubulaires. Pour rendre ces chaînes unidimensionnelles envisageables, il est nécessaire d'avoir une énergie de cohésion inférieure à celle obtenue pour la forme cristallisée de $C_{60}$. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6-1.

| | **[8]CPP-H@$C_{60}$** | **[8]CPP-H/F@$C_{60}$** | **[8]CPP-F@$C_{60}$** |
|---|---|---|---|
| **Distance $C_{60}$-$C_{60}$** | 9.68 Å | 9.87 Å | 13.14 Å |
| **$E_{cohésion\text{-}ligne}$** | +0.024 eV | -0.488 eV | -2.60 eV |
| **$E_{cohésion\text{-}cristal}$** | +0.90 eV | +0.391 eV | -1.72 eV |
| **Structure de bande** | Interaction $C_{60}$-$C_{60}$ | Interaction $C_{60}$-$C_{60}$ | Moléculaire |

*Tableau 6-1 : Récapitulatif de la distance inter-fullerènes, des énergie de cohésion $E_{cohésion\text{-}ligne}$ et $E_{cohésion\text{-}cristal}$ et analyse de la structure de bandes pour les chaînes [8]CPP-H@$C_{60}$, [8]CPP-H/F@$C_{60}$ et [8]CPP-F@$C_{60}$.*

Tout d'abord, la fonctionnalisation totale des anneaux [8]CPP avec des atomes de fluor permet de déstabiliser l'interaction [8]CPP-[8]CPP ce qui permet de rendre plus stable l'interaction anneau-fullerène. En effet, l'énergie de cohésion de ces chaînes composées d'anneaux fonctionnalisés devient exothermique. L'inconvénient majeur de cette déstabilisation est

l'augmentation de la distance inter-$C_{60}$ qui induit une perte de couplage entre les fullerènes. Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés grâce aux structures de bandes.

Nous pouvons aussi conclure que l'association des fullerènes $C_{60}$ avec les anneaux [8]CPP-H/F crée un nouveau type de nanostructure à 1D intrigant. En effet, la chaîne formée n'est pas vraiment tubulaire, puisque le fullerène bloque la cavité, mais possède néanmoins des états électroniques 1D étendus grâce aux fullerènes $C_{60}$ couplés. Cette chaîne unidimensionnelle pourrait être intéressante pour, par exemple, mettre en évidence le comportement supraconducteur des fullerènes $C_{60}$ au sein du système.

Étant donné que la synthèse d'anneaux [8]CPP partiellement et totalement fluorés n'a pas encore été développée, ces résultats reste donc pour le moment des prédictions théoriques.

## 1.3 Interactions [6]CPP@$C_{60}$

Il est important de noter que la taille d'un anneau [n]CPP permet d'obtenir des interactions différentes avec un fullerène $C_{60}$. En effet, nous avons déjà vu que l'anneau [10]CPP interagit avec un $C_{60}$ en se plaçant autour de lui car sa taille le lui permet (figure 6-6(a)). Lorsque nous utilisons un plus petit anneau tel que le [8]CPP, nous venons de voir que deux anneaux [8]CPP peuvent interagir avec le même $C_{60}$ ce qui peut permettre de former une chaîne unidimensionnelle alternant les deux entités (figure 6-6(b)).

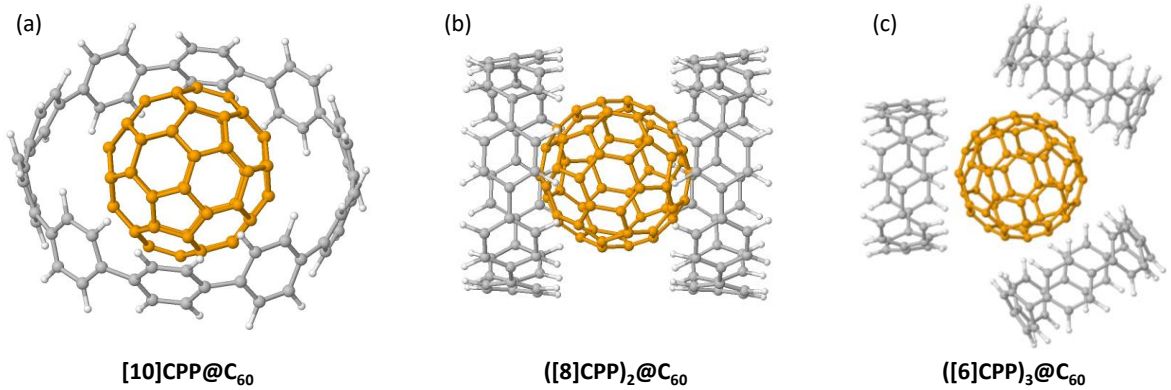



*Figure 6-6 : Représentations de la structure (a) de l'assemblage [10]CPP@$C_{60}$ ; (b) de l'assemblage ([8]CPP)$_2$@$C_{60}$ ; (c) de l'assemblage ([6]CPP)$_3$@$C_{60}$*

Dans la suite de ce chapitre, nous allons regarder ce qu'il se passe lorsqu'on met en interaction des anneaux [6]CPP avec un fullerène $C_{60}$. Les modélisations que nous avons réalisées montrent que trois [6]CPP peuvent interagir autour d'un $C_{60}$ en formant un triangle autour de celui-ci (figure 6-6(c)). Dans cet assemblage, la distance entre l'anneau [6]CPP et le fullerène

est de 6.61 Å. En conclusion, plus la taille de l'anneau CPP diminue plus la distance entre les deux entités est grande au sein de l'assemblage.

Au vu de la structuration des anneaux [6]CPP autour du $C_{60}$, la formation d'un réseau n'est possible qu'à deux dimensions en utilisant une maille hexagonal similaire au graphène (figure 6-7(a)). Au sein du réseau modélisé, la distance inter-$C_{60}$ est comprise entre 12 et 13 Å. De même que pour l'étude précédente, nous avons calculé l'énergie de cohésion en prenant en compte soit les interactions dans un réseau cristallin ($E_{cohésion\text{-}cristal}$) soit les interactions selon une colonne 1D ($E_{cohésion\text{-}ligne}$). Nos calculs montrent l'énergie de cohésion $E_{cohésion\text{-}cristal}$ est de +0.46 eV alors que l'énergie de cohésion $E_{cohésion\text{-}ligne}$ est de -1.30 eV. De plus, lorsqu'on regarde la structure de bandes de ce réseau, on observe un très petit gap optique et une faible distorsion des niveaux car les fullerènes sont très éloignés les uns des autres (figure 6-7(b)).

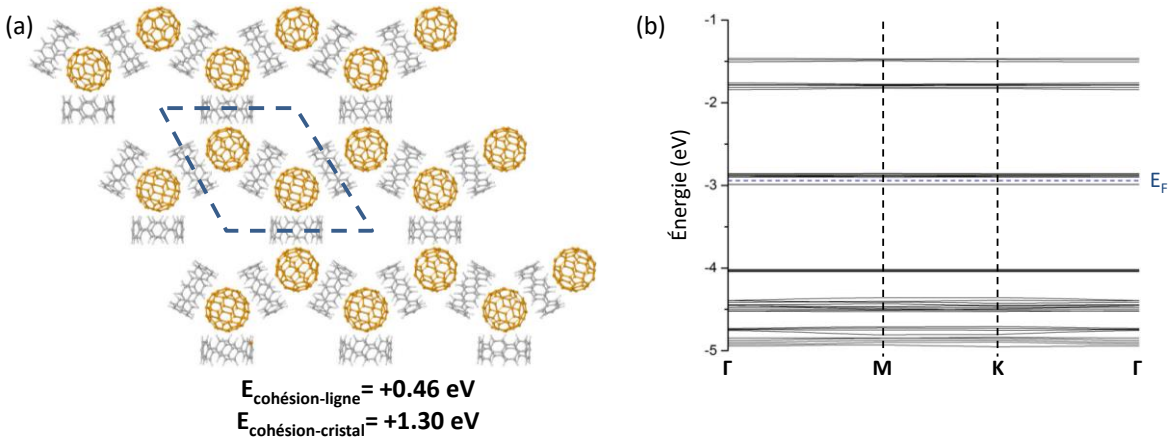
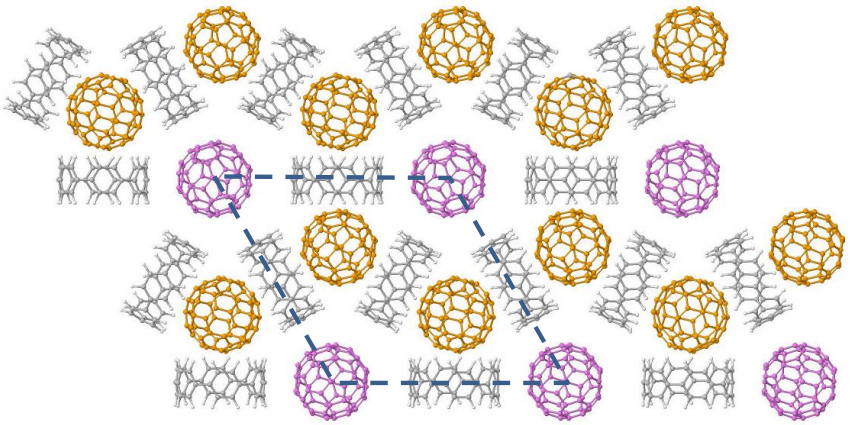



*Figure 6-7 : (a) Représentation de la structure 2D de l'assemblage $([6]CPP)_3@(C_{60})_2$ dans un réseau hexagonal, la cellule élémentaire est indiquée en pointillé. (b) Structure de bandes de l'assemblage $([6]CPP)_3@(C_{60})$ selon les directions Γ, M, K.*

D'autre part, on peut voir sur la figure 6-7(a) que la structure 2D de l'assemblage $([6]CPP)_3@(C_{60})_2$ présente des pores ce qui nous a amené l'idée de les remplir avec des fullerènes supplémentaires pour stabiliser le système (figure 6-8). Dans un tel réseau, le fullerène $C_{60}$ ajouté, représenté en violet sur la figure, paraît trop petit pour maintenir la distance de 3.35 Å avec ses six anneaux [6]CPP voisins. De plus, ce fullerène supplémentaire n'est pas suffisant pour stabiliser le système car la valeur, +0.76 eV, de l'énergie $E_{cohésion\text{-}cristal}$ est toujours positive alors que la valeur, -1.88 eV, de l'énergie $E_{cohésion\text{-}ligne}$ diminue. Il est donc difficile de se projeter sur la création de telles structures en solution au vue des énergies de cohésion. La formation de ces réseaux 2D nécessiterait donc l'utilisation d'un substrat sous-

jacent pour déposer les molécules ce qui serait un facteur supplémentaire à inclure dans les calculs lors de la prise en compte de leur stabilité. Malgré leur intérêt potentiel, nous ne nous attendons pas à la synthèse de telles structures dans un futur proche.



**$E_{cohésion-ligne}$= -1,88 eV**
**$E_{cohésion-cristal}$= +0.76 eV**

*Figure 6-8 : Représentation de la structure 2D de l'assemblage $([6]CPP)_3@(C_{60})_3$ dans un réseau hexagonal, la cellule élémentaire est indiquée en pointillé, et les énergies de cohésion $E_{cohésion-ligne}$ et $E_{cohésion-cristal}$.*

Enfin, pour terminer cette étude séquentielle, notons qu'il existe en principe une superficie suffisante sur un fullerène $C_{60}$ pour ajouter un quatrième anneau [6]CPP s'ils s'organisent de manière tétraédrique avec des angles à 108,9° entre eux (figure 6-9(a)). Une telle configuration conduirait à des assemblages $([6]CPP)_4@C_{60}$ en trois dimensions. Nous n'avons pas encore modélisé cet assemblage en raison de l'instabilité thermodynamique des systèmes 2D que nous avons exploré.

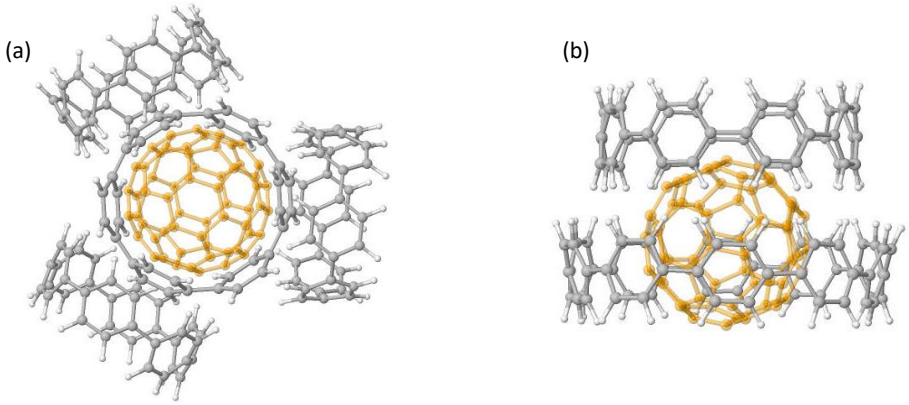



*Figure 6-9 : Représentations de la structure de l'assemblage (a) $([6]CPP)_4@C_{60}$ et (b) $[8]CPP@C_{60}@[10]CPP$.*

### 1.4 Conclusions

Cette étude complètement exploratoire a traité l'interaction d'anneaux [n]CPP avec des fullerènes $C_{60}$. Nos calculs ont montré que la fonctionnalisation des anneaux permet de déstabiliser l'interaction [n]CPP-[n]CPP ce qui augmente ainsi la possibilité de former des assemblages supramoléculaires. Malheureusement, l'étude des énergies de cohésion n'a pas permis de donner suite à ces premiers résultats car il est très peu probable de créer ces structures 1D ou ces réseaux 2D.

Une autre idée intéressante résultant de cette étude serait de faire interagir plusieurs anneaux CPP sur un même fullerène $C_{60}$. En effet, on peut aussi imaginer faire interagir des anneaux de taille différente sur un même fullerène formant par exemple un assemblage tel que [8]CPP@$C_{60}$@[10]CPP (figure 6-9(b)). De tels assemblages utilisent l'interaction entre les atomes carbone/hydrogène et les interactions π-π pour se stabiliser. Cependant, plus la taille des anneaux est réduite moins l'interaction π-π entre en jeu.

## 2 Interactions des [n]CPPs avec les nanotubes de carbone

Dans cette nouvelle partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux interactions π-π entre les anneaux [n]CPP et les nanotubes de carbone. Les anneaux pourront être positionnés soit à l'intérieur ou soit à l'extérieur du nanotube.

### 2.1 Mise en contexte

La structure tubulaire des CNTs permet d'imaginer que des molécules extérieures viennent interagir sur la paroi externe mais aussi interne du nanotube.

Nous avons déjà vu dans le chapitre 2, partie 2.3.4, la possibilité de former des « peapods », c'est-à-dire d'introduire des fullerènes ou métallo-fullerènes à l'intérieur des nanotubes de carbone. De telles structures permettent de maximiser les interactions π-π entre les fullerènes et la paroi interne du nanotube[270,271]. De plus, d'autres études ont montré que ces métallo-fullerènes pouvaient effectuer une rotation à l'intérieur d'un SWNT. Cette rotation peut être stimulée par l'introduction d'un champ magnétique permettant d'activer les atomes métalliques présents dans les fullerènes[272–274]. De plus, les fullerènes introduits à l'intérieur des nanotubes peuvent être vus comme une source de carbone pour former, sous irradiation,

un nanotube double paroi[275,276]. L'avantage de cette méthode permet d'avoir un espacement de 3.5 Å entre les parois des nanotubes et cela qu'importe le diamètre du SWNT utilisé pour l'encapsulation de fullerènes.

Les nanotubes double paroi sont d'ailleurs intéressants car nous pouvons étudier les interactions π-π de manière assez précise en raison de la distance inter-parois qui est du même ordre de grandeur que la distance entre deux feuilles de graphène dans du graphite. Les forces de frottement entre les deux parois de ces nanotubes sont très faibles, il est donc probable de pouvoir observer une rotation du nanotube interne. Des équipes ont fait des études théoriques sur la rotation du nanotube interne selon les chiralités des SWNTs constituant le nanotube double-paroi. Une fréquence de rotation maximale d'environ 166 GHz a été calculée pour un tube (15,0) à l'intérieur d'un tube (24,0)[277,278].

Dans ce contexte, nous avons décidé de regarder ces interactions mais en utilisant les anneaux [n]CPP en guise de molécule effectuant la rotation au sein de l'assemblage avec un SWNT.

## 2.2 Études des interactions des [9] ou [12]CPPs avec un SWNT

Dans cette étude, nous allons considérer deux cas distincts. Tout d'abord, nous allons regarder l'interaction des anneaux [9] et [12]CPP avec des SWNTs de taille différente par DFT et MD. Puis, nous nous intéresserons plus en détail à l'interaction, et plus particulièrement la rotation, de l'anneau [10]CPP autour du SWNT (6,5) par MD.

### 2.2.1 Étude par DFT

La modélisation par DFT des interactions [n]CPP-SWNT a été réalisée en utilisant un SWNT métallique du type (X,X), avec X compris entre 13 et 20. Ces SWNTs ont été choisis car leur cellule élémentaire est de petite taille or, pour des calculs DFT, il est préférable de minimiser le nombre d'atomes du système pour que les modélisations soient réalisables dans un temps correct. Cependant, la cellule élémentaire doit être suffisamment grande pour ne pas avoir d'interactions inter-anneaux car ici nous utilisons un système périodique. Nous avons donc modélisé cinq cellules élémentaires d'un SWNT ce qui permet d'avoir une distance inter-anneaux supérieure à 10 Å. Par exemple pour les calculs avec l'anneau [9]CPP, cette méthode permet de faire des modélisations avec un maximum de 410 atomes dans le système.

Pour nos calculs, les anneaux [9] et [12]CPP ont été introduits au centre du SWNT (figure 6-10) et nous avons regardé l'énergie de cohésion en fonction de la distance moyenne entre les parois des deux entités.

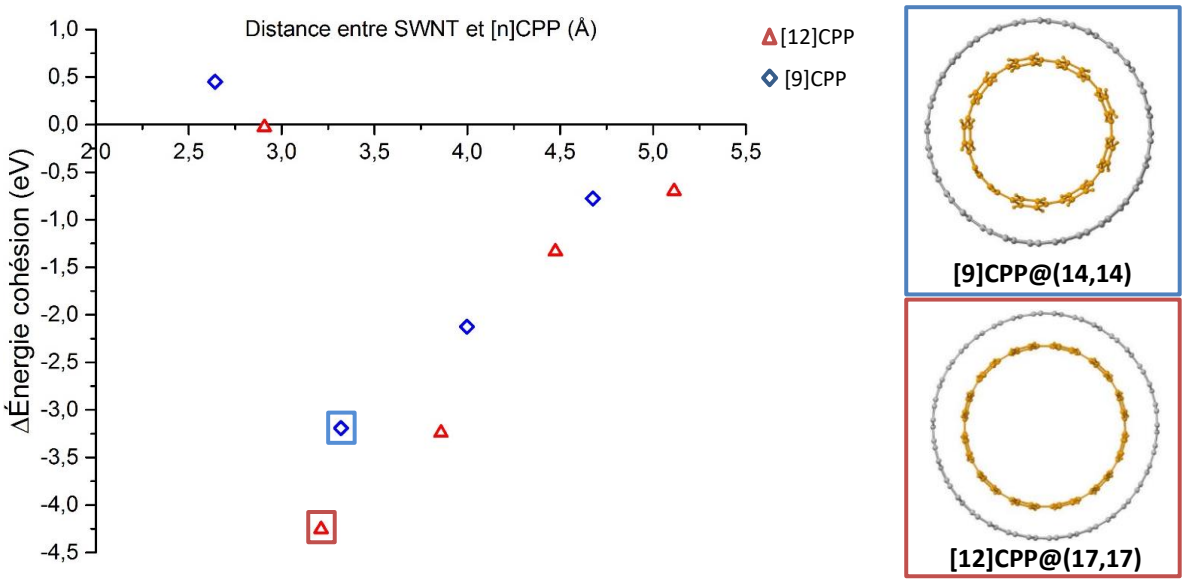



*Figure 6-10 : Graphique représentant l'énergie de cohésion entre un anneau [9]CPP (losange bleu) ou [12]CPP (triangle rouge) avec un SWNT en fonction de la distance moyenne entre les parois des deux entités. Représentations de la structure la plus stable correspondant à l'assemblage [9]CPP@(14,14) (encadré bleu) ou à l'assemblage [12]CPP@(17,17) (encadré rouge).*

Les minimums en énergie calculés pour nos assemblages avec les anneaux [9] et [12]CPP correspondent respectivement à une distance inter-parois de 3.32 Å et 3.21 Å. Ces distances sont en accord avec la littérature car elles correspondent à la distance inter-feuillets dans le graphite. Ensuite lorsque la distance inter-parois augmente, la stabilité des assemblages diminue car les interactions π-π entre l'anneau CPP et le SWNT diminuent. D'autre part, lorsque la distance inter-parois diminue, la stabilité des assemblages diminue car l'anneau doit se déformer pour interagir au mieux avec le SWNT. Pour essayer d'améliorer la stabilité lorsque la distance inter-parois augmente, nous avons translaté le CPP vers une des parois du nanotube. Dans ce cas-là, l'interaction entre les molécules augmente tout comme la stabilité du système mais cette dernière n'est pas optimale car on observe une distorsion de l'anneau. En effet, une partie de l'anneau est en interaction avec la paroi du nanotube tandis que l'autre moitié se retrouve sans interaction.

La modélisation de ce type d'assemblage par DFT pose quelques difficultés. Tout d'abord, la structure de départ avec l'anneau positionné au milieu du SWNT peut induire une erreur sur la structure optimisée si la structure de départ se trouve directement dans un minimum

d'énergie. De plus, nous ne pouvons pas exclure la présence de petites interactions inter-anneaux lors des calculs même si nous utilisons cinq cellules élémentaires pour un SWNT. De plus, augmenter le nombre de cellules élémentaires pourrait être une solution mais cela augmenterait considérablement le nombre d'atomes et donc le temps de calcul. Enfin, dans notre cas, et pour simplifier le calcul, la structure du nanotube a été figée ce qui peut ajouter une source d'erreur supplémentaire et réduire les interactions. C'est pourquoi, nous avons décidé de compléter nos travaux par une étude dynamique en utilisant le logiciel LAMMPS.

### 2.2.2 Étude par dynamique moléculaire

Les études par MD permettent d'étudier généralement un système sur une durée assez courte de l'ordre de la centaine de picosecondes jusqu'à quelques nanosecondes en fonction de la taille du système et du choix du potentiel. Dans notre cas, nous commençons nos calculs avec un système composé d'un SWNT, avec des atomes d'hydrogène sur les deux bords, à onze cellules élémentaires et avec un anneau [9] ou [12]CPP situé sur le même axe que le nanotube et à une distance de 10 Å du nanotube (figure 6-11). Puis, nous laissons le système évoluer à deux températures, 150 et 300K, et nous analysons la structure qui s'est stabilisée. Nous avons utilisé une gamme de SWNTs allant du (6,6) au (20,20) avec des diamètres de tube compris entre 6.78 à 27.12 Å et des anneaux [9] et [12]CPP qui ont respectivement un diamètre de 12.34 Å et 16.38 Å.

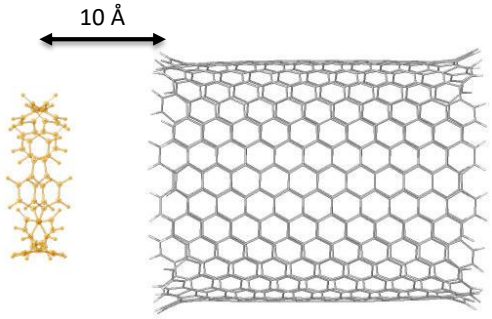



*Figure 6-11 : Représentation de la structure de départ d'un assemblage [n]CPP-SWNT lors de la modélisation par MD avec le logiciel LAMMPS.*

Pour tous ces calculs, nous avons utilisé le potentiel AIREBO, un temps de calcul total par MD de 200 ps et nous avons extrait les coordonnées de chaque atome toutes les 0.001 ps. Nous avons aussi utilisé un thermostat de type NVT (Nosé-Hoover thermostat) et l'équilibre du

système a été déterminé lorsque l'énergie totale devenait constante. Nous avons résumé les résultats sur la figure 6-12.

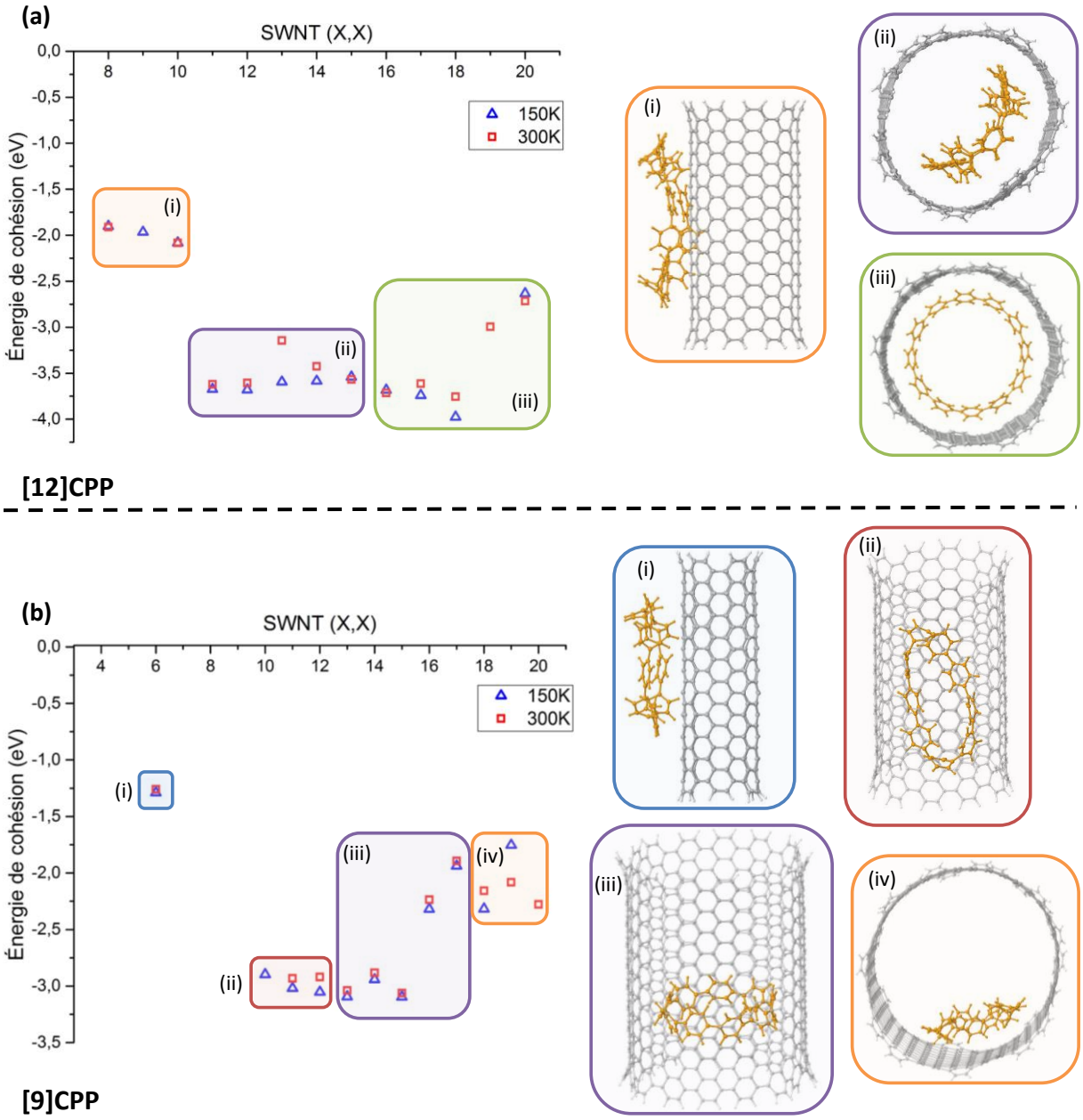



*Figure 6-12 : (a) Étude par MD de l'évolution d'un système composé d'un l'anneau [12]CPP et d'un SWNT (X,X) avec X un nombre entier entre 8 et 20, pour les températures 150K (en bleu) et 300K (en rouge) et les structures associées (i) [12]CPP@(8,8), (ii) [12]CPP@(13,13) et (iii) [12]CPP@(18,18). (b) Étude par MD de l'évolution d'un système composé d'un l'anneau [9]CPP et d'un SWNT (X,X), avec X un nombre entier entre 6 et 20, pour les températures 150K (en bleu) et 300K (en rouge) et les structures associées (i) [9]CPP@(6,6), (ii) [9]CPP@(11,11), (iii) [9]CPP@(15,15) et (iv) [9]CPP@(19,19).*

- Cas du [12]CPP@SWNT(X,X) (figure 6-12(a))

Nous allons présenter les résultats des modélisations qui ont été réalisées pour un assemblage [12]CPP@SWNT(X,X), avec X un nombre entier entre 8 et 20. Lors de ces modélisations, nous

pouvons distinguer trois configurations en fonction de la taille du SWNT. La première configuration, pour des SWNTs entre X = 8 et X =10, correspond à un tube dont le diamètre est beaucoup trop petit pour accueillir un anneau [12]CPP (figure 6-12(a)-(i)). Dans cette situation, l'anneau se stabilise à la surface du nanotube et on peut remarquer que les cycles benzéniques se déforment pour augmenter au maximum leur interaction avec la surface du SWNT. Ensuite pour les SWNTs entre X = 11 et X = 15, le diamètre du nanotube est suffisamment grand pour que l'anneau [12]CPP s'insère dans le SWNT mais il collapse et reste à la verticale (figure 6-12(a)-(ii)). Enfin pour les SWNTs entre X = 16 et X = 20, l'anneau interagit pleinement avec le nanotube et nous retrouvons les structures prédites par la DFT (figure 6-12(a)-(iii)).

- Cas du [9]CPP@SWNT(X,X) (figure 6-12(b))

Ici, nous allons présenter les résultats des modélisations qui ont été réalisées pour un assemblage [9]CPP@SWNT(X,X), avec X un nombre entier entre 6 et 20. Les modélisations nous ont permis de mettre en évidence quatre configurations. Trois de ces configurations sont identiques à celles présentées pour le cas précédent (figure 6-12(b)-(i), (ii) et (iii)). Cependant, les SWNTs avec X compris entre 7 et 9 sont des exceptions car l'anneau est resté bloqué, selon nos calculs, devant le nanotube sans pouvoir y entrer ni interagir avec la paroi du SWNT. La quatrième configuration se forme lorsque l'anneau CPP se trouve en présence d'un SWNT beaucoup trop grand. Dans ce cas, l'anneau vient se coller contre la paroi interne du tube et interagit avec le SWNT comme pour la première configuration (figure 6-12(b)-(iv)).

Dans les deux cas présentés ci-dessus, on remarque que la température n'a pas énormément d'influence sur les configurations d'auto-organisation de l'anneau CPP avec le SWNT mais la température est tout de même un facteur important qui permet à l'anneau de se déformer pour maximiser ses interactions avec le SWNT qu'il soit à l'intérieur ou à l'extérieur du tube. En conclusion, pour introduire un anneau [12]CPP à l'intérieur d'un nanotube et selon le même axe il faut utilisé un SWNT dont le diamètre est compris entre 21.7 Å, pour un SWNT(16,16), et 25.7 Å, pour un SWNT(19,19). En ce qui concerne l'anneau [9]CPP, il faut utilisé un SWNT dont le diamètre est compris entre 17.6 Å, pour un SWNT(13,13), et 20.3 Å, pour un SWNT(15,15). En résumé il faut utiliser pour ce type de structure, un SWNT ayant un diamètre supérieur de 3 à 8 Å par rapport à celui du [n]CPP concerné.

### 2.2.3 Étude expérimentale

Lors de ces travaux de thèse, un essai de synthèse d'anneaux [9] ou [12]CPPs encapsulés dans un CNT a été réalisé. Notre collaborateur Dr. H. A. Wegner a synthétisé environ 9 mg d'un mixte de CPPs majoritairement composé d'anneaux [12]CPP et minoritairement d'anneaux [9]CPP. L'encapsulation d'anneaux CPP dans un CNT a été réalisée par Dr A. Vlandas, de l'IEMN à Lille, en utilisant trois méthodes différentes :

- en solution de toluène additionné à du méthanol ;
- en solution de toluène ;
- par phase vapeur à 350 °C ;

Nous avons réalisé, à l'institut des matériaux Jean Rouxel avec l'aide d'Eric Gautron, une étude MET sur les échantillons obtenus. Nous avons tout d'abord regardé les échantillons de CNTs seuls pour avoir un point de comparaison par la suite (figure 6-13).

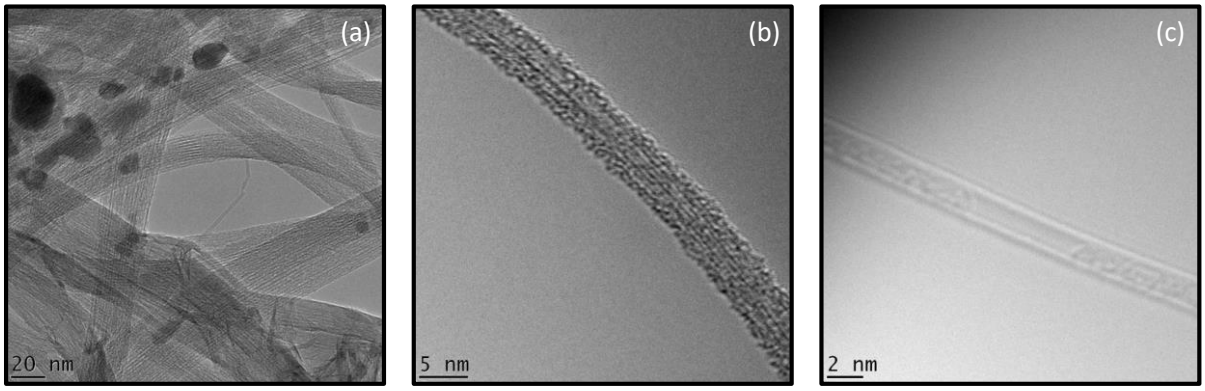



*Figure 6-13 : Images MET à 100 keV des SWNTs seuls. (a) vue d'ensemble de l'échantillon. (b) nanotube pollué en surface. (c) nanotube pollué à l'intérieur.*

Comme le montre la figure 6-13(a), les CNTs sont organisés en paquets ce qui signifie que la séparation des CNTs peut être compliquée. Nous avons d'ailleurs au préalable dispersé les CNTs dans du toluène en réalisant une sonification pendant 10-15 min par ultrasons. Certains CNTs sont pollués par du carbone amorphe qui s'adsorbe en surface (figure 6-13(b)). Enfin, certains CNTs semblent avoir du contenu carboné à l'intérieur du nanotube (figure 6-13(c)).

Ensuite, nous avons analysé les différents échantillons, obtenus à partir des trois méthodes présentées ci-dessus, de CNTs associés à des anneaux CPPs (figure 6-14 (a), (b) et (c)).

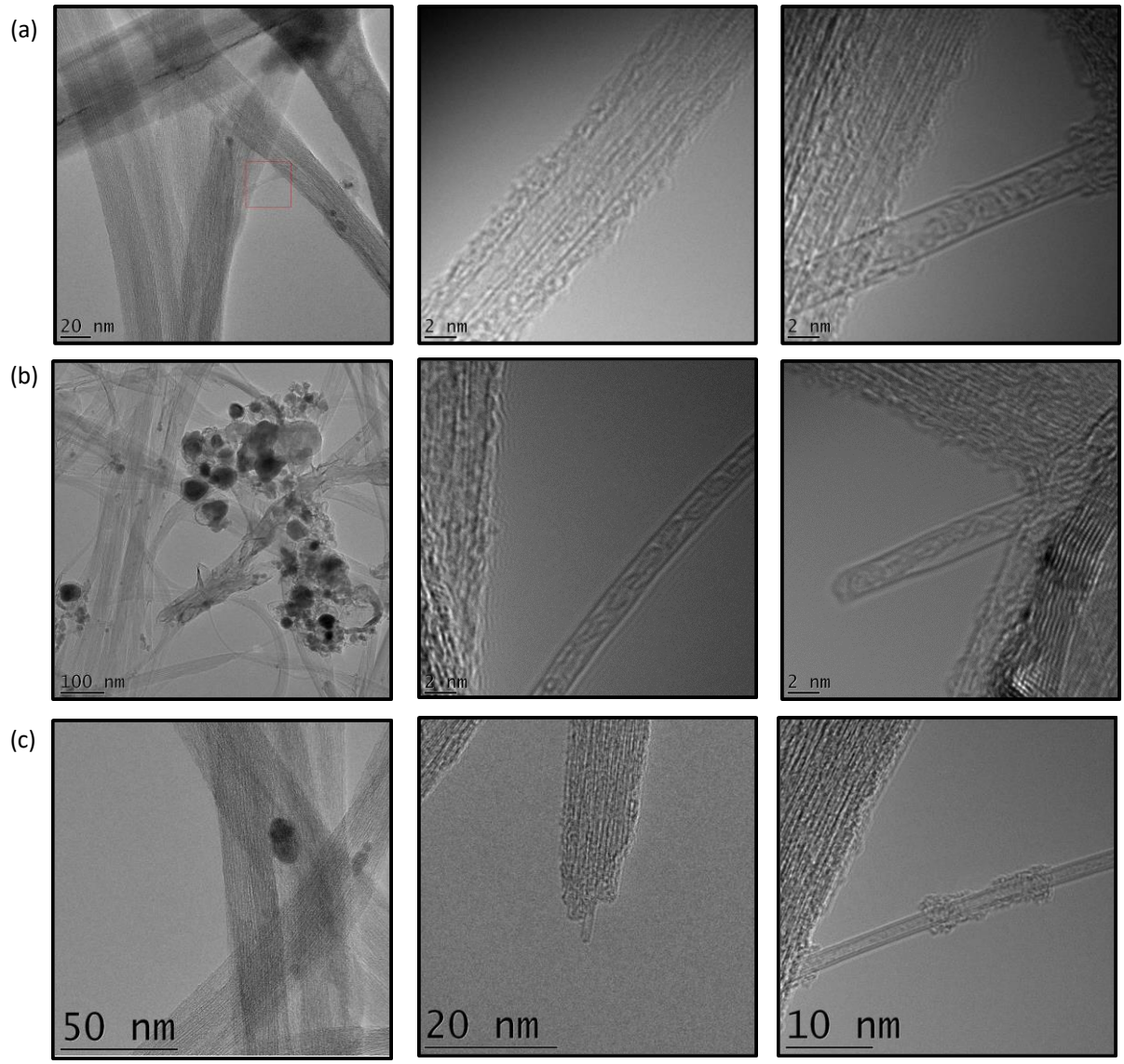



*Figure 6-14 : Images MET à 100 keV : (a) d'un échantillon SWNT + CPP en solution mixte toluène/méthanol ; (b) d'un échantillon SWNT + CPP en solution de toluène ; (c) d'un échantillon SWNT + CPP par mélange en phase vapeur à 350 °C.*

Pour les trois échantillons, on observe des particules qui semblent être à l'intérieur des CNTs mais qui peuvent fortement ressembler au carbone amorphe que nous avons observé à l'intérieur des CNTs seuls.

En conclusion de cette étude expérimentale, les CNTs n'ont sûrement pas été suffisamment nettoyés et possèdent déjà, avant toute encapsulation, du carbone amorphe à l'intérieur et en surface ce qui signifie que nos CNTs ne sont pas purs. Nous ne pouvons donc pas avoir une preuve par MET du remplissage des CNTs par des anneaux CPP. Une des perspectives de ce travail serait de recommencer cette étude à partir de CNTs purs, c'est-à-dire en prenant soin de bien nettoyer les CNTs pour enlever le carbone amorphe résiduel[279,280]. De plus, la

visualisation d'anneaux [n]CPP a l'intérieur de CNTs est un objectif de notre équipe dans le cadre du projet « NewTube » financé par les paris scientifiques régionaux des Pays de la Loire.

## 2.3 Études des interactions des [10]CPP avec les nanotubes de carbone

Dans la première étude, nous avons analysé la dynamique d'insertion d'un anneau [n]CPP à l'intérieur d'un CNT. Dans cette partie, nous allons maintenant détailler les interactions de frottement mises en jeu entre les deux nanomatériaux en utilisant le [10]CPP comme anneau dans l'assemblage. Puis, une étude plus poussée sur la dynamique de l'anneau [10]CPP lorsqu'il se retrouve autour d'un SWNT sera réalisée.

### 2.3.1 Étude des frottements entre le [10]CPP et un SWNT

Tout d'abord, nous allons donc étudier les frottements mis en jeu entre un anneau [10]CPP et un SWNT. Pour cette étude, nous avons considéré trois SWNTs de structures différentes, SWNT(28,0), SWNT (16,16) et SWNT (6,5), pour comparer les interactions induites. Nous avons regroupé les données des SWNTs utilisés dans le tableau 6-2.

| SWNT | Structure | Diamètre | Écart SWNT/[10]CPP |
|---|---|---|---|
| **(28,0)** | ZigZag | 21.92 Å | 4.17 Å |
| **(16,16)** | Armchair | 21.7 Å | 4.07 Å |
| **(6,5)** | Chiral | 7.47 Å | 3.05 Å |

*Tableau 6-2 : Récapitulatif des données suivantes pour le SWNT(28,0), SWNT (16,16) et SWNT (6,5) : structure, diamètre et écart entre les parois du CNT et du [10]CPP.*

L'étude des frottements a été faite à partir du logiciel LAMMPS en utilisant le potentiel AIREBO car ce dernier permet d'étudier une structure comprenant un nombre important d'atomes. En effet, ici les structures sont composées de 464 atomes pour le SWNT (6,5) et jusqu'à 2340 atomes pour le SWNT (28,0). Dans nos modélisations, nous avons placé l'anneau [10]CPP au centre du SWNT puis nous avons imposé une rotation manuelle tous les 10° et à chaque fois minimisé la structure et calculé la différence en énergie totale avec la structure de départ. Avec ces données, nous aurons une idée de l'énergie de frottement entre les deux parois durant la rotation à 0K de l'anneau.

En ce qui concerne l'assemblage [10]CPP@SWNT(28,0), on observe quatre angles de rotation, de valeurs 60, 150, 240 et 330°, pour lesquels il y a un maximum d'énergie de frottement entre l'anneau [10]CPP et le SWNT ZigZag(28,0) (figure 6-15(a)). La valeur de l'énergie de frottement

moyenne induite lors de la rotation est $3.1\text{x}10^{-6}$ eV, ce qui est vraiment faible. Pour l'assemblage [10]CPP@SWNT(16,16), on observe aussi quatre angles de rotation, de valeurs 40, 130, 220 et 310°, qui induisent des maximums d'énergie de frottement avec, dans ce cas, une valeur moyenne de $1.1 \times 10^{-5}$ eV (figure 6-15(b)). Pour ces deux premiers assemblages, nos valeurs calculées sont inférieures à la précision numérique du logiciel, nous sommes donc proches d'une interaction sans barrière. D'autre part, nous avons remarqué que les angles de rotation ayant les maximums d'énergie de frottement sont séparés de 90°. Notre hypothèse est donc que ces angles de rotation correspondent à une organisation particulière entre les deux entités comme cela peut se produire avec les empilements AB et AA du graphite. Pour finir, les résultats obtenus pour la structure [10]CPP@SWNT(6.5) sont très différents car, dans ce cas, l'anneau [10]CPP se trouve autour du SWNT (figure 6-15(c)) avec une énergie de frottement moyenne de $8.3 \times 10^{-4}$ eV et une énergie de frottement maximale de 4 meV. Dans ce cas, le frottement est plus important car la distance entre les deux parois est de seulement 3.05 Å ce qui ne permet pas d'avoir des interactions maximales entre les entités. Le point qu'il faut souligner pour cette structure est que lors de la rotation de l'anneau [10]CPP, celui-ci avance le long de l'axe du tube pour suivre la chiralité du SWNT(6,5).

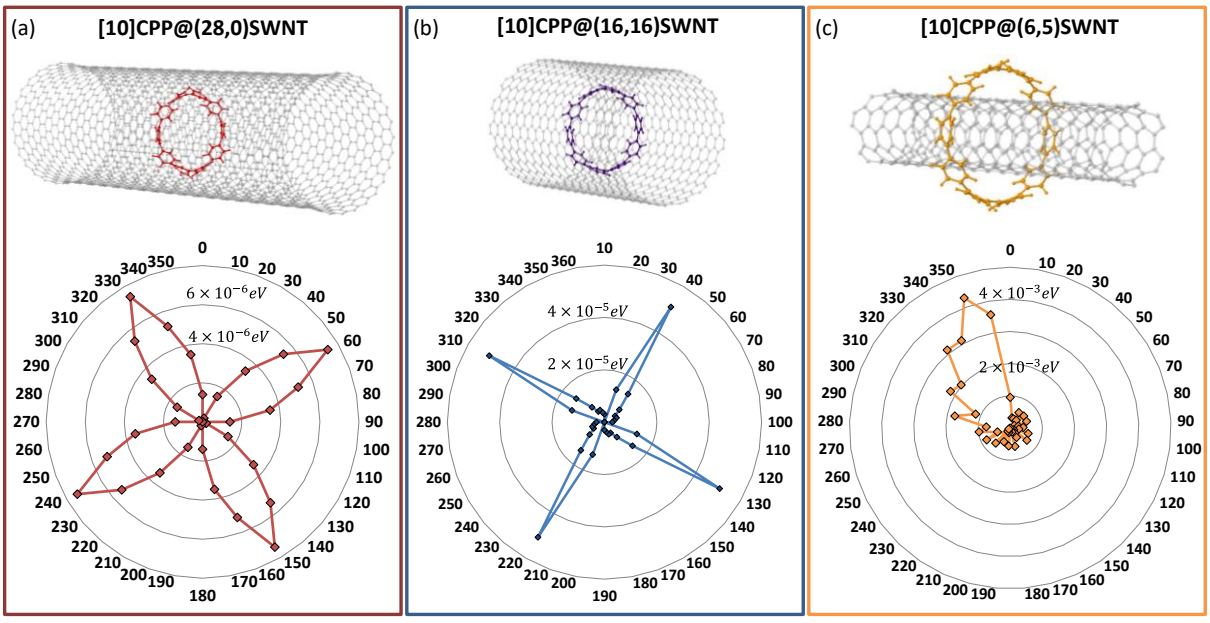



*Figure 6-15 : Représentations de la structure et de l'énergie de frottement en fonction de la rotation de l'anneau [10]CPP par pas de 10° pour les assemblages : (a) [10]CPP@(28,0) ; (b) [10]CPP@(16,16) ; (c) [10]CPP@(6,5).*

De plus, lorsque l'on regarde en MD les structures pour lesquelles l'anneau [10]CPP est à l'intérieur du SWNT on remarque que la rotation de l'anneau est aléatoire et surtout qu'il ne

reste pas forcément selon l'axe du tube. En ce qui concerne la structure pour laquelle l'anneau est autour du SWNT, l'anneau est fixé sur l'axe du tube et suit sa chiralité. Nous avons trouvé cette dernière structure très intéressante car elle pourrait former un oscillateur à forte fréquence de rotation.

### 2.3.2 Étude de la rotation du [10]CPP autour d'un nanotube (6,5).

Dans cette partie, nous allons donc regarder plus en détail la rotation de l'anneau [10]CPP autour du SWNT(6,5) en fonction de la température appliquée. De plus, le choix du SWNT(6,5) est intéressant car c'est un des SWNTs les plus abondants lors de la synthèse de CNTs et des techniques permettent de le faire croitre de façon contrôler[281]. Nous avons regardé le comportement de l'anneau [10]CPP autour du SWNT en fonction de la température imposée au système. Pour cela, nous avons introduit une rampe de température comprise entre 0.1 et 0.2K/ps de type NVT puis un thermostat pour stabiliser la température finale et étudier le comportement dynamique de l'assemblage. Nous allons détailler l'étude pour laquelle nous avons considéré des températures de 20, 30, 50 et 100K et une rampe de température allant de 0 à 100K.

Tout d'abord dans cette étude, nous nous sommes intéressés au déplacement de l'anneau [10]CPP, lors d'une rampe de température allant de 0 à 100K, et nous avons étudié plus particulièrement le comportement d'un atome de l'anneau selon l'axe z du tube qui est représenté en orange sur la figure 6-16(a)-(b).

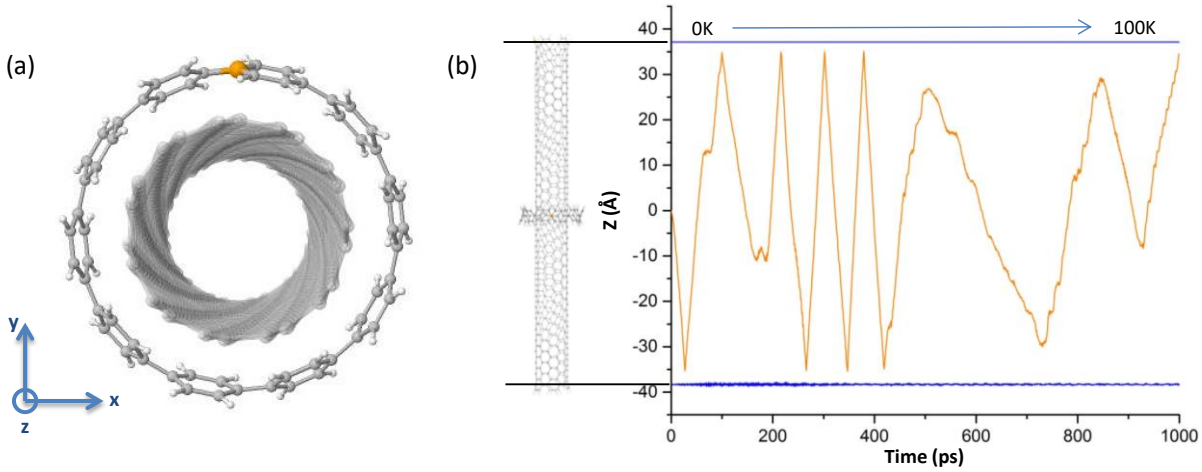



*Figure 6-16 : (a) Représentation de la structure [10]CPP@(6,5)SWNT avec en orange la position de l'atome suivi lors de l'étude. (b) Évolution du déplacement de l'atome orange de l'anneau [10]CPP selon l'axe z (courbe orange) et évolution du déplacement d'un atome à l'extrémité d'un SWNT(courbe bleue) pour une rampe de température de 0 à 100K avec une évolution de 0.1K/ps.*

Tout d'abord, on remarque que l'anneau [10]CPP se déplace de manière aléatoire selon l'axe du tube. En effet, on observe certains passages où l'anneau effectue des aller-retours sur toute la longueur du SWNT, par exemple entre 270 et 400 ps sur la figure 6-16(b). Puis, l'anneau se déplace ensuite irrégulièrement et plus lentement. Cette évolution du déplacement peut s'expliquer car lorsque la température augmente, le SWNT est aussi déstabilisé et se met à vibrer ce qui peut désorganiser le déplacement de l'anneau [10]CPP.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de déplacement de ce même atome selon les axes x et y ce qui va donc finalement correspondre à la rotation de l'anneau [10]CPP autour du SWNT. Lorsqu'on s'intéresse uniquement à l'axe x, on observe que l'évolution de déplacement de l'atome, en orange, correspond à des oscillations pour l'anneau (figure 6-17(a)). Ces oscillations sont aussi observées pour l'évolution de déplacement des atomes du SWNT, en bleu, ce qui confirme l'idée que la température déstabilise la structure du SWNT. Lorsqu'on s'intéresse aux axes x et y, on peut voir que la rotation de l'anneau est homogène et dans le même sens rotatoire tout au long de l'étude (figure 6-17(b)). Nous pouvons donc calculer une fréquence de rotation moyenne notée F et de valeur 68.9 GHz.

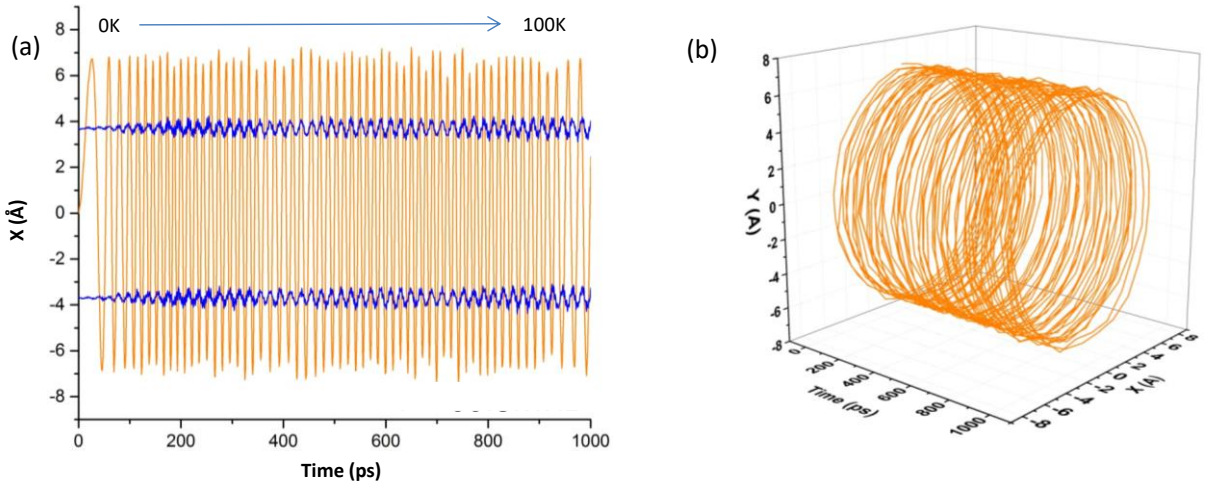



*Figure 6-17 : Études sur l'assemblage[10]CPP@(6,5)SWNT et représentations de (a) l'évolution du déplacement selon l'axe x d'un atome de l'anneau [10]CPP (en orange) et de deux atomes du SWNT situés de part et d'autre de la paroi (en bleu) en fonction d'une rampe de température de 0 à 100K avec un pas de 0.1K/ps. (b) l'évolution selon l'axe x et y d'un atome de l'anneau [10]CPP en fonction d'une rampe de température de 0 à 100K avec un pas de 0.1K/ps.*

En ce qui concerne les études pour une température fixe, nous avons regroupé les valeurs de la fréquence moyenne de rotation dans le tableau 6-3. Nous avons regroupé les figures résultantes représentant les oscillations et le déplacement du [10]CPP en annexe 5-1.

| Température (Kelvin) | Fréquence moyenne de rotation |
|---|---|
| 20 K | 69.7 GHz |
| 30 K | 29.8 GHz |
| 50 K | 54.7 GHz |
| 100 K | 44.7 GHz |

*Tableau 6-3 : Récapitulatif des fréquences de rotation moyenne de l'anneau [10]CPP dans l'assemblage [10]CPP@(6,5)SWNT pour différentes températures.*

Les valeurs de fréquence moyenne de rotation restent dans un ordre de grandeur similaire. On observe tout de même que les assemblages sont moins stables lorsque la température est fixe car on observe des oscillations plus grandes pour le SWNT. Lors de certaines dynamiques, en particulier à 100K, nous avons pu observer que l'anneau [10]CPP sortait de l'axe du tube à cause d'une très forte oscillation de ce dernier.

## 2.4 Conclusions

Pour conclure cette étude, nous pouvons dire que le remplissage de SWNTs avec des anneaux [n]CPP est intéressant mais aléatoire quant à la position de l'anneau à l'intérieur du tube. Il faut en effet que le SWNT soit suffisamment large, pour laisser entrer l'anneau sans qu'il soit confiner, mais pas trop car sinon l'anneau va se coller à la paroi du SWNT pour interagir au maximum avec ce dernier. De plus, il y a une aussi la probabilité que l'anneau CPP se retrouve en interaction sur la paroi externe du SWNT, qu'importe la taille de celui-ci. Expérimentalement, c'est peut-être ce qui s'est passé dans nos échantillons étant donné que les CNTs encapsulaient déjà du carbone amorphe. Les anneaux CPP ont sûrement interagi avec le carbone amorphe ce qui induit que nous n'avons pas pu les distinguer.

En ce qui concerne l'interaction de l'anneau [10]CPP autour d'un SWNT, nous avons calculé une valeur de fréquence de rotation de l'anneau très élevée ce qui est très intéressant pour potentiellement créer un oscillateur. Nous devons toutefois essayer ces calculs avec un anneau CPP plus grand afin d'augmenter la distance entre les parois de l'anneau et du SWNT. L'idée serait d'utiliser un anneau [11] ou [12]CPP la distance inter-parois dans l'assemblage avec l'anneau [10]CPP était de 3 Å ce qui est trop faible pour que celui-ci puisse se mettre autour du SWNT. De plus, nous pensons que les fréquences de rotation de l'anneau CPP

peuvent être encore augmentées en utilisant un anneau fonctionnalisé par un atome métallique[282], comme par exemple du chrome[193], et en appliquant un champ magnétique ou un pulse lumineux pour stimuler la rotation du CPP.

Dans ce chapitre nous avons jusqu'ici regardé l'auto-organisation des anneaux [8] et [6]CPP avec des fullerènes puis l'organisation des anneaux [9], [10] et [12]CPP avec les SWNTs. Nous allons maintenant nous intéresser à l'organisation des anneaux [8]CPP en réseaux 2D sur une surface.

# 3 Organisation des [8]CPPs en réseau 2D

Une autre voie possible pour former une structure 2D constituée d'anneaux [8]CPP est de regarder l'auto-organisation de cette molécule en réseau sur une surface. Dans les travaux de B. N. Taber, une étude par microscopie à effet tunnel (STM = Scanning tunneling microscope) d'anneaux [8]CPP déposés sur une surface d'or a été réalisée en 2016[283]. Les images publiées dans cette étude ont été reprises pour la figure 6-18.

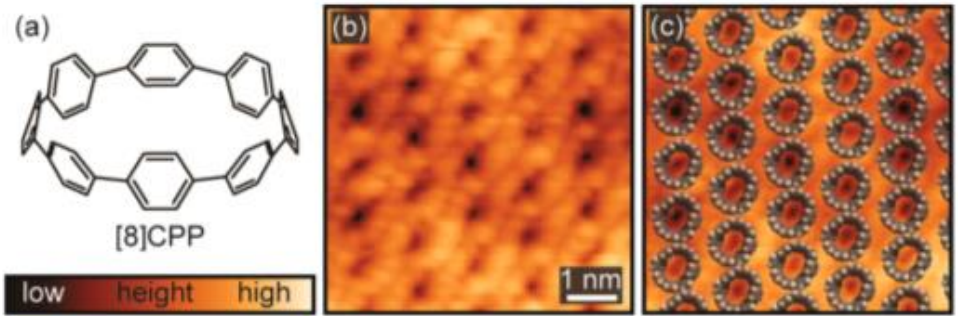



*Figure 6-18 : (a) Représentation de l'anneau [8]CPP. Images STM de l'anneau [8]CPP adsorbé sur une surface d'or de type (111) avec : (b) image haute résolution bidimensionnelle de cristaux bien ordonnés d'anneaux [8]CPP où les molécules et les sous unités des anneaux [8]CPP sont discernables ; (c) Image (b) superposées avec des structures moléculaires. La figure a été tirée de la publication Taber et al.[283].*

Suite à ces travaux, nous nous sommes interrogés sur les anneaux [8]CPP dessinés car leur taille nous paraissait trop petite comparée à la taille réelle de ces anneaux. En effet l'espacement inter-anneaux observé sur la figure 6-18(b) suggère que les anneaux ne se trouvent qu'à une distance inter-centres de 1 et 1.2 nm alors que le diamètre d'un anneau [8]CPP est de 1.1 nm. Ces observations indiquent que les anneaux sont soit fortement compressés/déformés, soit brisés ou enfin qu'il ne s'agit pas d'une monocouche d'anneaux.

Nous avons donc étudié l'organisation en réseau des anneaux [8]CPP pour répondre à nos interrogations.

Pour commencer, nous avons modélisé les anneaux [8]CPP dans un réseau hexagonal et nous avons calculé l'énergie de cohésion des anneaux [8]CPP en fonction de la longueur du réseau utilisé. Nous trouvons une structure stable pour une minimum d'énergie de cohésion de -0.46 eV correspondant à une distance inter-centres de 1.402 nm. Cette valeur de distance est plus grande que la valeur de 1.1 nm qui a été déterminé à partir de la publication (figure 6-18). En essayant de contraindre les anneaux [8]CPP, ces derniers vont être déformés induisant une structure très vite instable. Ce résultat nous a confirmé qu'il était compliqué de trouver un réseau à deux dimensions d'anneaux [8]CPP planaire comme proposé dans la publication.

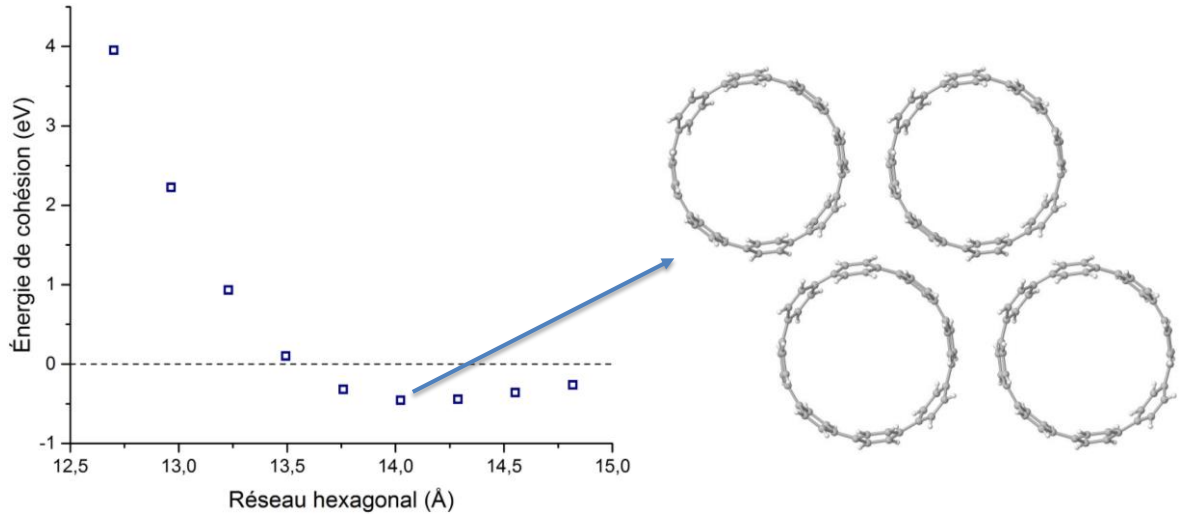



*Figure 6-19 : Graphique représentant l'énergie de cohésion des anneaux [8]CPP en fonction de la longueur du réseau hexagonal utilisé et représentation de la structure correspondante pour le minimum d'énergie de cohésion.*

Nous avons par la suite décidé de refaire la même modélisation en ajoutant un fullerène $C_{60}$ au niveau de chaque anneau [8]CPP car cela nous a paru intéressant de pouvoir créer un réseau 2D de fullerènes organisés sur une surface. Nous avons, de la même façon que précédemment, comprimé et dilaté le réseau afin d'augmenter plus ou moins l'interaction entre les fullerènes $C_{60}$ (figure 6-20).

Dans cette situation, nous observons deux minimums énergétiques qui se traduisent par des structures différentes. Tout d'abord, le premier minimum énergétique correspond à une distance inter-centres de 14.07 Å (figure 6-20(i)). ce qui est identique à la structure

équivalente sans $C_{60}$. Lorsqu'on contraint le réseau, on observe un deuxième minimum énergétique pour une distance inter-centres 12.7 Å correspondant à une structure dans laquelle les anneaux ne sont plus planaires mais inclinés (figure 6-20(ii)). De plus, on remarque que la valeur de la distance inter-[8]CPP se rapproche de ce que nous avions trouvé en étudiant les images STM. En reprenant la structure de la figure 6-20(ii) et en supprimant les fullerènes $C_{60}$ de ce réseau, nous avons déterminé par calculs que la structure ainsi obtenue est deux fois plus stable que celle représentée sur la figure 6-19 avec les anneaux droits.

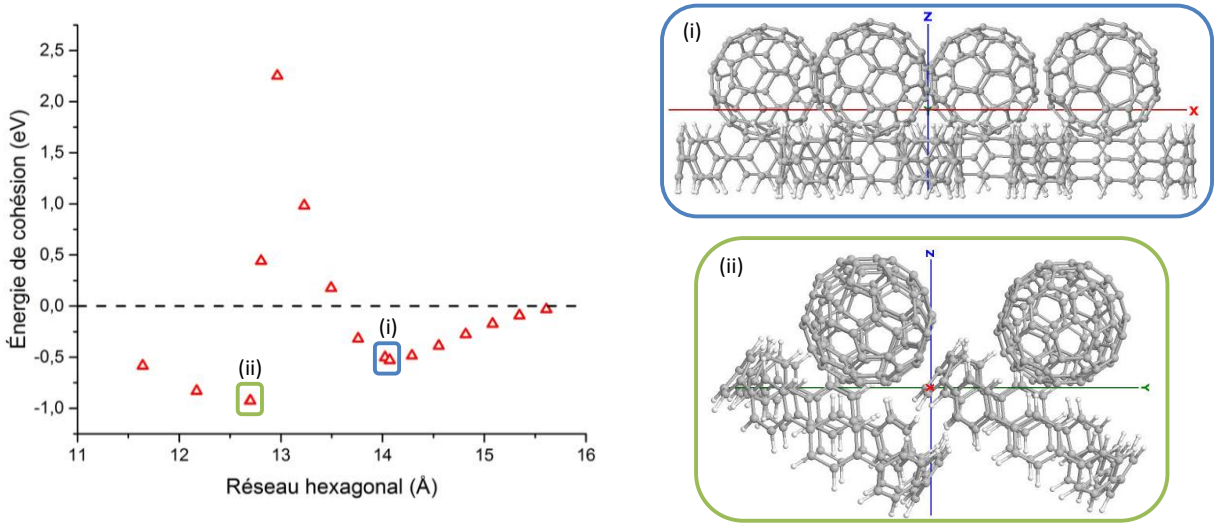



*Figure 6-20 : Graphique représentant l'énergie de cohésion de l'assemblage [8]CPP@$C_{60}$ en fonction de la longueur du réseau hexagonal utilisé et représentations de la structure correspondante aux minimums d'énergies (i) et (ii).*

En conclusion, nous pensons que l'organisation des anneaux [8]CPP de la publication de Taber *et al.* ne correspond pas à une réseau d'anneaux planaires mais plutôt à un réseau d'anneaux inclinés où les anneaux se superposent en réseau 2D hexagonal (figure 6-21).

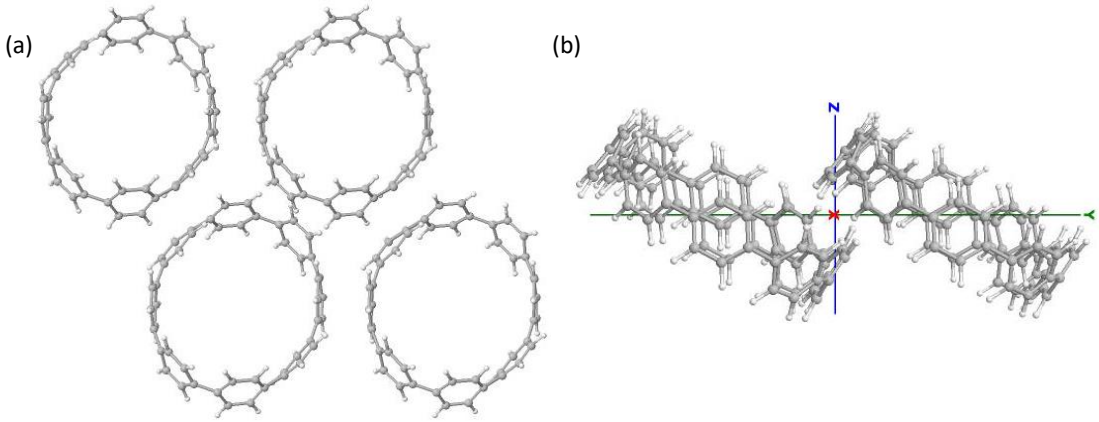



*Figure 6-21 : Représentations de la structure la plus stable des anneaux [8]CPP inclinés selon un réseau hexagonal avec : (a) visualisation de la structure selon l'axe z ; (b) visualisation de la structure selon l'axe x.*

À l'avenir, il pourrait être intéressant d'utiliser de tels réseaux d'anneaux CPP pour contrôler l'espacement et l'arrangement de ces derniers pour éventuellement les utiliser comme supports pour y déposer des fullerènes $C_{60}$.

# 4 Conclusions et perspectives

Ce chapitre nous a permis de regarder l'auto-organisation et la formation d'assemblages originaux à base d'anneaux CPP. Dans un premier temps, nous avons montré que l'auto-organisation des anneaux [n]CPP, avec n = 6 et 8, avec les fullerènes $C_{60}$ est compliquée car le fullerène possède une énergie de cristallisation peu favorable à la formation de tels assemblages avec des anneaux [n]CPP de taille inférieure à n = 10. Cependant, la solution envisagée pour créer ce type de structure serait de fonctionnaliser les anneaux CPP pour déstabiliser cette cristallisation par la substitution des atomes d'hydrogène de l'anneau par du fluor. L'inconvénient principal de cette fonctionnalisation est que la distance inter-fullerènes augmente ce qui induit une diminution des interactions inter-fullerènes ce qui signifie que cette structure sera moins intéressante du point de vue des propriétés électroniques. Pour l'anneau [6]CPP, l'idée de créer des assemblages possédant trois ou quatre anneaux [6]CPP autour d'un fullerène $C_{60}$ paraît très intéressante mais assez compliquée à mettre en place et surtout à caractériser.

Dans un second temps, l'étude du remplissage des CNTs par les anneaux [n]CPP a permis de mettre en évidence le caractère dynamique de ce type de structures et plus particulièrement les interactions π-π qui structurent ces assemblages supramoléculaires. La possibilité d'insérer des anneaux [n]CPP, pour lesquels on contrôle le diamètre, à l'intérieur de SWNTs, qui peuvent avoir des structures et des diamètres différents, est un avantage énorme pour l'utilisation de ces assemblages pour la filtration d'espèces chimiques. En effet le diamètre vu par les atomes que l'on veut filtrer correspondrait au diamètre de l'anneau inséré et pas au diamètre variable des nanotubes (figure 6-22).

Ensuite, l'étude de l'insertion d'un anneau [n]CPP autour d'un SWNT permet d'envisager l'application d'oscillateur à haute fréquence de rotation pour ce type d'assemblage. Ce projet nous permet d'envisager beaucoup de perspectives sur le plan expérimental pour essayer de synthétiser ces structures, mais aussi sur le plan théorique car il reste encore des interrogations pour trouver la taille optimum de l'anneau, et donc sa rotation maximale. Il

serait aussi intéressant de voir l'effet sur l'assemblage et sur la rotation de l'anneau si, par exemple, une deuxième anneau CPP.

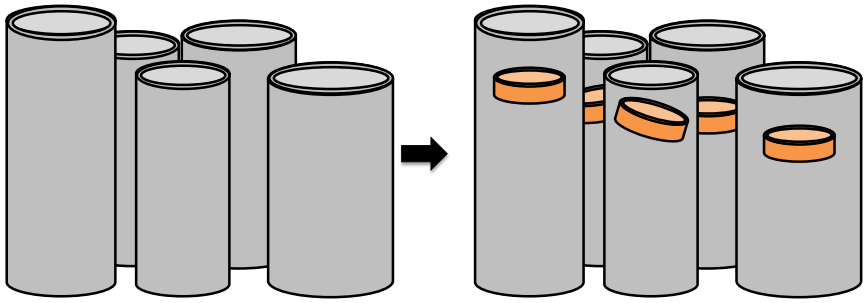
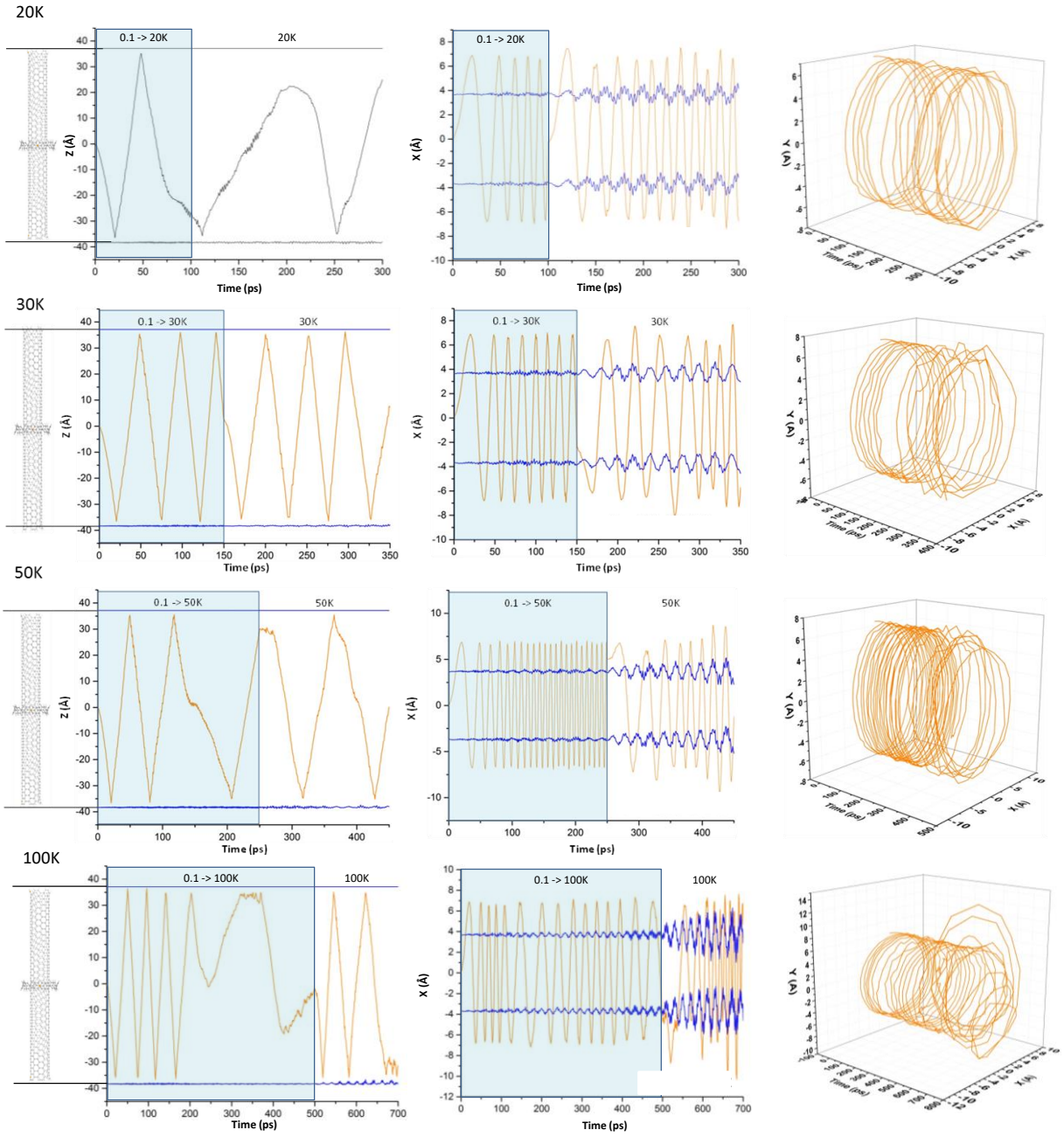


*Figure 6-22 : Schémas d'un tapis de CNTs avant et après insertion d'anneaux [n]CPP.*

Pour finir, nous nous sommes beaucoup interrogés sur la structuration en réseau 2D des anneaux [8]CPP lorsque la publication de B. N. Taber est sortie. Nous avons alors eu l'opportunité de regarder plus en détails les interactions mises en jeu lorsque deux anneaux [8]CPP sont rapprochés l'un à côté de l'autre. Nous avons pu de cette façon modéliser un réseau d'anneaux inclinés 2D plus stable qu'un réseau d'anneaux planaires. De plus, l'étude avec les fullerènes $C_{60}$ nous a aussi permis de voir la possibilité de structurer un réseau d'anneaux [8]CPP dans lequel des fullerènes $C_{60}$ ont été insérés permettant de les mettre en interaction.

# 5 Annexe

## Dynamique moléculaire de la structure [10]CPP@(6,5) à T constant




*Annexe 1 : Dynamique moléculaire de la structure [10]CPP@(6.5) pour les températures fixes 20K, 30K, 50K et 100K. Pour chaque température le déplacement selon l'axe z (à gauche), l'axe x (au milieu) et les axes x,y (à droite) est représenté pour un atome de l'anneau [10]CPP. La fréquence de rotation pour chaque température est indiquée sur le graphique de l'évolution de déplacement selon l'axe x (graphique du milieu). .*

# Conclusions & Perspectives

Dans ce manuscrit nous avons présenté les travaux réalisés pendant ces trois années de doctorat sur le thème de la modélisation *ab initio* de CPPs à l'échelle atomique. Toutes ces études montrent que nous sommes à un instant clé concernant les recherches sur les anneaux [n]CPP. En effet, la majorité des études menées à ce jour ont été réalisées par la communauté orientée chimie et s'est donc principalement concentrée sur la synthèse des anneaux [n]CPP et de ses dérivés. Il existe donc une documentation très limitée concernant les interactions de ces anneaux avec d'autres espèces chimiques et aucune dans la limite de nos connaissances sur l'interaction d'anneaux [n]CPP avec d'autres nanomatériaux carbonés hors fullerènes. Dans cette thèse, c'est ce que nous avons donc essayé d'étudier. L'un des objectifs a en effet été d'explorer autant que possible l'organisation et l'auto-organisation des anneaux [n]CPP par différentes stratégies. Certaines études ont été plus efficaces que d'autres et sont pour certaines encore à leur début et méritent donc plus d'approfondissement.

L'une des raisons pour laquelle les anneaux [n]CPP ont été initialement synthétisés était de développer un précurseur permettant d'envisager une nouvelle conception chimique et une synthèse de SWNTs de diamètre contrôlé par voie « bottom-up ». Malgré dix ans d'études expérimentales cette potentielle voie de synthèse est restée sans succès c'est pourquoi dans cette thèse nous avons décidé d'explorer des voies alternatives pour utiliser les anneaux CPP dans le but de développer des structures tubulaires. Pour de nombreux domaines où les SWNTs sont des bons candidats, toutes les propriétés des SWNTs ne sont pas requises. Par exemple, une résistance mécanique exceptionnelle n'est pas une exigence essentielle pour une application en optoélectronique. Compte tenu de cette liberté au niveau des propriétés nous avons développé une idée nouvelle, qui n'a pas encore été relatée dans la littérature, qui consiste à relier des anneaux par des liaisons covalentes ou par des complexes métalliques pour fabriquer des « poly-nanotubes ». Cette nouvelle famille de matériaux est vraiment fascinante. En effet, nos calculs montrent que les « poly-nanotubes » peuvent avoir une large gamme de propriétés optiques et électroniques. Ils combinent bon nombre des avantages des SWNTs, comme leur structure tubulaire, et de la science des polymères conjugués en les

modifiant chimiquement. Il est donc possible de considérer ce nouveau matériau comme un assemblage hybride SWNT/polymère conjugué.

En plus de proposer le concept de ce nouveau matériau, nous avons également abordé une difficulté qui doit être surmontée lors de sa synthèse. Pour connecter des CPPs entre eux, il faut au minimum deux sites de fixation car sinon il serait possible d'obtenir des anneaux non alignés ce qui entraînera des structures non tubulaires aléatoires. La solution qui nous a donc semblée évidente est le contrôle d'une manière ou d'une autre l'orientation des anneaux fonctionnalisés afin qu'ils soient correctement alignés. D'ailleurs dans le chapitre 4, nous avons démontré avec succès que le dimère d'azafullerènes peut s'assembler avec deux anneaux [10]CPP en interaction autour de lui. La prochaine étape de ce travail consiste à obtenir la même combinaison avec des anneaux déjà fonctionnalisés mais aussi à développer d'autres matériaux pouvant servir de support pour des CPPs plus petits et plus facilement synthétisables. Pour cela, nous avons étudié théoriquement différents candidats tels que l'adamantane et le ferrocène et nous devons désormais valider expérimentalement nos prédictions théoriques. Si le dimère agit avec succès comme support, il est également nécessaire de le supprimer ou de le déplacer après la connexion inter-CPPs ce qui est une problématique à aborder dans un avenir proche.

Dans le cas où nous réussirions à créer avec succès des « poly-nanotubes » de CPPs par voie expérimentale, il existerait un large éventail d'études à explorer : l'effet de dopant sur les « poly-nanotubes » en les remplissant par des halogènes tels que l'iode, des cristaux inorganiques ou des fullerènes $C_{60}$ régulièrement espacés pour créer des matériaux de type « peapod ». Enfin, il existe également des propriétés intrinsèques aux « poly-nanotubes » de CPPs comme leur modification massive de résistance sous contrainte que nous avons explorée dans le chapitre 5.

Cette idée novatrice a permis l'écriture du projet « NEWTUBE » dans le cadre d'un financement « Paris scientifique régionaux », pour un contrat post doctoral, qui a été accepté par la région Pays de la Loire. Ce financement permettra donc de continuer la recherche engagée sur l'étude des « poly-nanotubes », en particulier, en continuant notre collaboration avec Hermann Wegner et Nikos Tagmatarchis dans l'objectif d'obtenir une preuve expérimentale de la formation de ces assemblages.

L'utilisation de surface chimique et de SWNTs en tant que supports d'interaction avec les anneaux, dans le chapitre 6, a montré des complications inattendues. En effet dans le cas des surfaces, l'empilement des anneaux CPPs ne se fait pas dans le plan. Tandis que dans le cas d'interaction avec des SWNTs, il faut une gamme de SWNTs dont le diamètre est assez spécifique pour obtenir un alignement axial des CPPs. Ces travaux seront poursuivis avec notre collaborateur Nikos Tagmatarchis en Grèce.

De manière générale, nous avons porté un fort intérêt aux interactions entre les anneaux CPPs et les nanomatériaux carbonés, plus spécifiquement les $C_{60}$ et les SWNTs. La formation de ce type d'assemblage supramoléculaire est un concept intéressant dans le but de contrôler la structuration des nanomatériaux et pour mieux comprendre les interactions mises en jeu lors d'une telle formation. En effet, la création de ces systèmes artificiels est encore entravée par le manque de connaissances sur le contrôle des assemblages moléculaires[284,285]. Des progrès considérables ont été réalisés dans ce domaine au cours des dernières décennies et plus particulièrement avec l'émergence des machines moléculaires. Ce domaine s'intéresse plus particulièrement à l'étude de complexes dynamiques comme le rotaxane[286] qui correspond à un macrocycle piégé autour d'un fragment moléculaire qui le traverse de part et d'autre. Nous pouvons voir que ces complexes sont analogues avec les structures étudiées lors de cette thèse lorsque un puis deux anneaux [10]CPP sont piégés autour d'un dimère $(C_{59}N)_2$. L'objectif à long terme de cette famille de molécules est d'arriver à contrôler précisément les interactions inter-molécules pour former des machines moléculaires fonctionnelles[287,288].

Enfin le financement de ce doctorat sur les fonds propres de l'Institut des matériaux Jean Rouxel, nous aura permis d'explorer ce sujet théorique de façon complètement libre. De plus, nous avons pu construire des collaborations solides avec d'une part l'équipe de Ramesh Jasti, qui est pionnière dans l'étude des CPPs, et d'autre part avec les équipes de Nikos Tagmatarchis et Hermann Wegner, pour les études expérimentales de ce projet. D'autres projets concernant les matériaux carbonés ont vu le jour lors de cette thèse. Tout d'abord nous avons collaboré avec Jean-Joseph Adjizian de l'Université catholique de Louvain-la-Neuve sur l'étude des modes infrarouge de petits fullerènes (figure 7-1(i)). Nous avons aussi renforcé les liens, déjà présents, avec Toru Maekawa et Takashi Uchida de l'Université de Toyo au Japon concernant l'étude sur les métallofullerènes (figure 7-1(ii)). D'autre part, une étude concernant les métallofullerènes et plus particulièrement l'introduction d'atomes de

gadolinium et la stabilisation de la structure par des complexes de $CF_3$ (figure 7-1(iii)) a été réalisée en collaboration avec Hisanori Shinohara de l'Université de Nagoya. De plus, nous avons étudié la déformation des CNTs pour regarder leur impact sur les singularités de Van Hoves (figure 7-1(iv)) en collaboration avec Angélina D'Orlando (Institut des matériaux Jean Rouxel). Enfin, nous avons aussi renforcé la collaboration avec Lyubov Bulusheva du Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry à Novossibirsk en Russie dans le cadre du projet européen NanoCF en étudiant le dépôt d'atomes de fluor sur des surfaces carbonées (figure 7-1(v)).

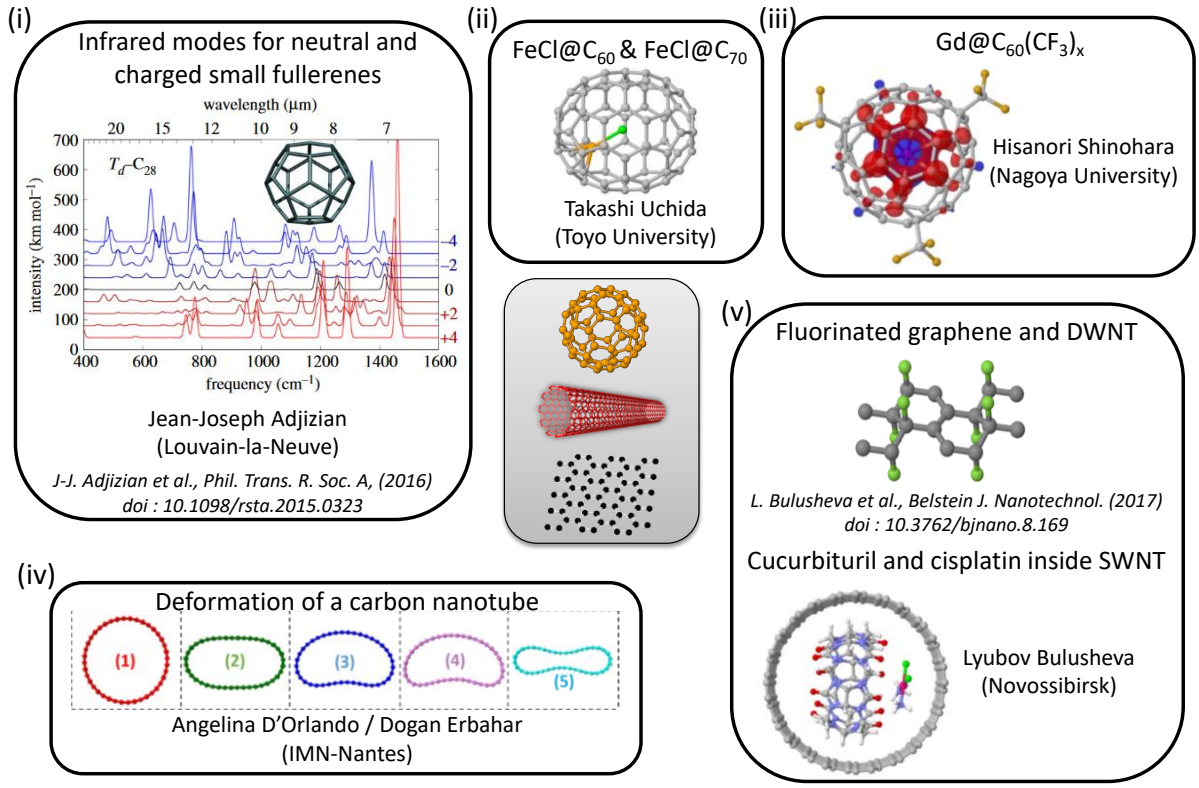



*Figure 7-1 : Projets réalisés durant la thèse : (i) étude des modes infrarouge de petits fullerènes ; (ii) étude de l'insertion d'atomes de fer et de complexes fer/chlore à l'intérieur de fullerènes $C_{60}$ et $C_{70}$ ; (iii) étude de l'insertion d'atomes de gadolinium à l'intérieur d'un fullerène $C_{60}$ avec de la stabilisation de la structure par des complexes de $CF_3$ ; (iv) étude des déformations des CNT ; (v) étude du dépôt d'atomes de fluor à la surface de feuilles de graphène et étude de l'insertion des molécules cisplatin et cucurbituril à l'intérieur d'un CNT.*

# Références


(1) Chauvin, A.; Delacôte, C.; Molina-Luna, L.; Duerrschnabel, M.; Boujtita, M.; Thiry, D.; Du, K.; Ding, J.; Choi, C.-H.; Tessier, P.-Y.; El Mel, A.-A. Planar Arrays of Nanoporous Gold Nanowires: When Electrochemical Dealloying Meets Nanopatterning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (10), 6611–6620.

(2) Doux, J.-M.; Hoang, K.; Joubert, O.; Quarez, E. Oxygen Ion Transport and Effects of Doping in $Ba_3Ti_3O_6(BO_3)_2$. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (15), 6425–6433.

(3) Dufay, T.; Guiffard, B.; Seveno, R.; Ginestar, S.; Thomas, J.-C. Flexible PZT Thin Film Transferred on Polymer Substrate. *Surf. Coat. Technol.* **2017**.

(4) Schrödinger, E. Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik. *Naturwissenschaften* **1935**, *23* (48), 807–812.

(5) Schrödinger, E. Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. *Naturwissenschaften* **1926**, *14* (28), 664–666.

(6) Schrödinger, E. Quantisierung Als Eigenwertproblem. *Ann. Phys.* **1926**, *384* (4), 361–376.

(7) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, *389* (20), 457–484.

(8) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89–110.

(9) Slater, J. C. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.* **1930**, *35* (2), 210–211.

(10) Slater, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.* **1951**, *81* (3), 385–390.

(11) Thomas, L. H. On the Capture of Electrons by Swiftly Moving Electrified Particles. *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **1927**, *114* (768), 561–576.

(12) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.

(13) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.

(14) Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64* (4), 1045–1097.

(15) Dirac, P. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1930**, *26* (3), 376–385.

(16) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566–569.

(17) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (23), 13244–13249.

(18) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.

(19) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.

(20) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.

(21) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
(22) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
(23) Rybkovskiy, D. V. (Private Communication), 2017.
(24) Rayson, M. J.; Briddon, P. R. Highly Efficient Method for Kohn-Sham Density Functional Calculations of 500-10 000 Atom Systems. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (20), 205104.
(25) Rayson, M. J. Rapid Filtration Algorithm to Construct a Minimal Basis on the Fly from a Primitive Gaussian Basis. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181* (6), 1051–1056.
(26) Briddon, P. R.; Rayson, M. J. Accurate Kohn–Sham DFT with the Speed of Tight Binding: Current Techniques and Future Directions in Materials Modelling. *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248* (6), 1309–1318.
(27) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188–5192.
(28) Harris, J.; Jones, R. O. Pseudopotentials in Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41* (3), 191–194.
(29) von Barth, U.; Gelatt, C. D. Validity of the Frozen-Core Approximation and Pseudopotential Theory for Cohesive Energy Calculations. *Phys. Rev. B* **1980**, *21* (6), 2222–2228.
(30) Wagner, P.; Ewels, C.; Humbert, B. *Modélisation du graphène avec les techniques ab initio*; 3MPL) (Le Mans, France, 2013.
(31) Hartwigsen, C.; Goedecker, S.; Hutter, J. Relativistic Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (7), 3641–3662.
(32) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43* (3), 1993–2006.
(33) Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schlüter, M. Pseudopotentials That Work: From H to Pu. *Phys. Rev. B* **1982**, *26* (8), 4199–4228.
(34) Briddon, P. R.; Jones, R. LDA Calculations Using a Basis of Gaussian Orbitals. *Phys. Status Solidi B* **2000**, *217* (1), 131–171.
(35) Shaw, J. P. G. M. J.; Briddon, P. R. Marker-Method Calculations for Electrical Levels Using Gaussian-Orbital Basis Sets. In *Theory of Defects in Semiconductors*; Drabold, D. A., Estreicher, S. K., Eds.; Topics in Applied Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2007; pp 69–94.
(36) Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Für Phys.* **1929**, *52* (7–8), 555–600.
(37) Nogueira, F.; Castro, A.; Marques, M. A. L. A Tutorial on Density Functional Theory. In *A Primer in Density Functional Theory*; Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M. A. L., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2003; pp 218–256.
(38) Hellmann, H. Einführung in die Quantenchemie. *Angew. Chem.* **1941**, *54* (11–12), 156–156.
(39) Feynman, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* **1939**, *56* (4), 340–343.
(40) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**, *117* (1), 1–19.
(41) Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (14), 6472–6486.

(42) Brenner, D. W.; Shenderova, O. A.; Harrison, J. A.; Stuart, S. J.; Ni, B.; Sinnott, S. B. A Second-Generation Reactive Empirical Bond Order (REBO) Potential Energy Expression for Hydrocarbons. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14* (4), 783–802.
(43) Hybridation (chimie). *Wikipédia*; 2016.
(44) Diamant. *Wikipédia*; 2017.
(45) Naz, A.; Kausar, A.; Siddiq, M.; Choudhary, M. A. Comparative Review on Structure, Properties, Fabrication Techniques, and Relevance of Polymer Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotube and Graphite Fillers. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55* (2), 171–198.
(46) Prelas, M. A.; Popovici, G.; Bigelow, L. K. *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*; CRC Press, 1997.
(47) Collins, A. T.; Lawson, S. C.; Davies, G.; Kanda, H. Indirect Energy Gap of $^{13}$C Diamond. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65* (7), 891–894.
(48) Klein, C. A.; Cardinale, G. F. Young's Modulus and Poisson's Ratio of CVD Diamond. *Diam. Relat. Mater.* **1993**, *2* (5), 918–923.
(49) Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The Properties and Applications of Nanodiamonds. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (1), 11–23.
(50) Turcheniuk, K.; Mochalin, V. N. Biomedical Applications of Nanodiamond (Review). *Nanotechnology* **2017**, *28* (25), 252001.
(51) Wolters, J.; Schell, A. W.; Kewes, G.; Nüsse, N.; Schoengen, M.; Döscher, H.; Hannappel, T.; Löchel, B.; Barth, M.; Benson, O. Enhancement of the Zero Phonon Line Emission from a Single Nitrogen Vacancy Center in a Nanodiamond via Coupling to a Photonic Crystal Cavity. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (14), 141108.
(52) Prelog, V.; Seiwerth, R. Über Die Synthese Des Adamantans. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1941**, *74* (10), 1644–1648.
(53) Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37* (8), 1475–1489.
(54) Galashev, A. E.; Rakhmanova, O. R. Mechanical and Thermal Stability of Graphene and Graphene-Based Materials. *Phys.-Uspekhi* **2014**, *57* (10), 970–989.
(55) Michel, K. H.; Verberck, B. Theory of the Elastic Constants of Graphite and Graphene. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245* (10), 2177–2180.
(56) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902–907.
(57) Ghosh, S.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Pokatilov, E. P.; Nika, D. L.; Balandin, A. A.; Bao, W.; Miao, F.; Lau, C. N. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (15), 151911.
(58) Pop, E.; Varshney, V.; Roy, A. K. Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications. *MRS Bull.* **2012**, *37* (12), 1273–1281.
(59) Mermin, N. D.; Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17* (22), 1133–1136.
(60) Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (9), 622–634.
(61) Charlier, J.-C.; Michenaud, J.-P.; Gonze, X. First-Principles Study of the Electronic Properties of Simple Hexagonal Graphite. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (8), 4531–4539.

(62) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
(63) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191.
(64) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature* **2007**, *446* (7131), 60–63.
(65) Fasolino, A.; Los, J. H.; Katsnelson, M. I. Intrinsic Ripples in Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (11), 858–861.
(66) Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (1), 016602.
(67) Baringhaus, J.; Ruan, M.; Edler, F.; Tejeda, A.; Sicot, M.; Taleb-Ibrahimi, A.; Li, A.-P.; Jiang, Z.; Conrad, E. H.; Berger, C.; Tegenkamp, C.; de Heer, W. A. Exceptional Ballistic Transport in Epitaxial Graphene Nanoribbons. *Nature* **2014**, *506* (7488), 349–354.
(68) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321* (5887), 385–388.
(69) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. The Mechanics of Graphene Nanocomposites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72* (12), 1459–1476.
(70) Les polycycles carbonés http://online-dotapea-archive.emonsite.com/medias/files/polycyclescarbones.html (accessed Sep 18, 2017).
(71) Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Fal'ko, V.; Novoselov, K. S.; Roche, S.; Bøggild, P.; Borini, S.; Koppens, F. H. L.; Palermo, V.; Pugno, N.; Garrido, J. A.; Sordan, R.; Bianco, A.; Ballerini, L.; Prato, M.; Lidorikis, E.; Kivioja, J.; Marinelli, C.; Ryhänen, T.; Morpurgo, A.; Coleman, J. N.; Nicolosi, V.; Colombo, L.; Fert, A.; Garcia-Hernandez, M.; Bachtold, A.; Schneider, G. F.; Guinea, F.; Dekker, C.; Barbone, M.; Sun, Z.; Galiotis, C.; Grigorenko, A. N.; Konstantatos, G.; Kis, A.; Katsnelson, M.; Vandersypen, L.; Loiseau, A.; Morandi, V.; Neumaier, D.; Treossi, E.; Pellegrini, V.; Polini, M.; Tredicucci, A.; Williams, G. M.; Hong, B. H.; Ahn, J.-H.; Kim, J. M.; Zirath, H.; Wees, B. J. van; Zant, H. van der; Occhipinti, L.; Matteo, A. D.; Kinloch, I. A.; Seyller, T.; Quesnel, E.; Feng, X.; Teo, K.; Rupesinghe, N.; Hakonen, P.; Neil, S. R. T.; Tannock, Q.; Löfwander, T.; Kinaret, J. Science and Technology Roadmap for Graphene, Related Two-Dimensional Crystals, and Hybrid Systems. *Nanoscale* **2015**, *7* (11), 4598–4810.
(72) Randviir, E. P.; Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. A Decade of Graphene Research: Production, Applications and Outlook. *Mater. Today* **2014**, *17* (9), 426–432.
(73) Mattevi, C.; Colléaux, F.; Kim, H.; Lin, Y.-H.; Park, K. T.; Chhowalla, M.; Anthopoulos, T. D. Solution-Processable Organic Dielectrics for Graphene Electronics. *Nanotechnology* **2012**, *23* (34), 344017.
(74) Zhuang, X.-D.; Chen, Y.; Liu, G.; Li, P.-P.; Zhu, C.-X.; Kang, E.-T.; Noeh, K.-G.; Zhang, B.; Zhu, J.-H.; Li, Y.-X. Conjugated-Polymer-Functionalized Graphene Oxide: Synthesis and Nonvolatile Rewritable Memory Effect. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (15), 1731–1735.
(75) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-Roll Production of 30-Inch Graphene Films for Transparent Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (8), 574–578.

(76) Sire, C.; Ardiaca, F.; Lepilliet, S.; Seo, J.-W. T.; Hersam, M. C.; Dambrine, G.; Happy, H.; Derycke, V. Flexible Gigahertz Transistors Derived from Solution-Based Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1184–1188.

(77) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320* (5881), 1308–1308.

(78) Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J. C. Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3602–3608.

(79) Wang, E. N.; Karnik, R. Water Desalination: Graphene Cleans up Water. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (9), 552–554.

(80) Lozada-Hidalgo, M.; Zhang, S.; Hu, S.; Esfandiar, A.; Grigorieva, I. V.; Geim, A. K. Scalable and Efficient Separation of Hydrogen Isotopes Using Graphene-Based Electrochemical Pumping. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, ncomms15215.

(81) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 132–145.

(82) Dreyer, D. R.; Ruoff, R. S.; Bielawski, C. W. From Conception to Realization: An Historial Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (49), 9336–9344.

(83) Li, X.; Zhang, R.; Yu, W.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Cao, A.; Li, Z.; Cheng, Y.; Zheng, Q.; Ruoff, R. S.; Zhu, H. Stretchable and Highly Sensitive Graphene-on-Polymer Strain Sensors. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, srep00870.

(84) Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B.; Coleman, J. N. Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene–Rubber Composites. *ACS Nano* **2014**, *8* (9), 8819–8830.

(85) Boland, C. S.; Khan, U.; Ryan, G.; Barwich, S.; Charifou, R.; Harvey, A.; Backes, C.; Li, Z.; Ferreira, M. S.; Mobius, M. E.; Young, R. J.; Coleman, J. N. Sensitive Electromechanical Sensors Using Viscoelastic Graphene-Polymer Nanocomposites. *Science* **2016**, *354* (6317), 1257–1260.

(86) Kroto, H. Symmetry, Space, Stars and $C_{60}$. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69* (3), 703–722.

(87) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162–163.

(88) Kroto, H. W. The Stability of the Fullerenes $C_n$, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature* **1987**, *329* (6139), 529–531.

(89) Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Solid $C_{60}$: A New Form of Carbon. *Nature* **1990**, *347* (6291), 354–358.

(90) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kraetschmer, W.; Rubin, Y.; et al., . Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules $C_{60}$ and $C_{70}$. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (24), 8630–8633.

(91) Kroto, H. W. *$C_{60}$: Buckminsterfullerene: Some Inside Stories*, 1st ed.; Pan Stanford, 2016.

(92) Hou, J. G.; Zhao, A. D.; Huang, T.; Lu, S. $C_{60}$-Based Materials. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; H. S. Nalwa, 2004; Vol. 1, pp 409–474.

(93) Campbell, E. K.; Holz, M.; Gerlich, D.; Maier, J. P. Laboratory Confirmation of $C_{60}^+$ as the Carrier of Two Diffuse Interstellar Bands. *Nature* **2015**, *523* (7560), 322–323.

(94) Bühl, M.; Hirsch, A. Spherical Aromaticity of Fullerenes. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5), 1153–1184.

(95) Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstein, A. M.; McCauley Jr., J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E. Orientational Ordering Transition in Solid $C_{60}$. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66* (22), 2911–2914.
(96) Jost, M. B.; Troullier, N.; Poirier, D. M.; Martins, J. L.; Weaver, J. H.; Chibante, L. P. F.; Smalley, R. E. Band Dispersion and Empty Electronic States in Solid $C_{60}$ : Inverse Photoemission and Theory. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (4), 1966–1969.
(97) Segura, J. L.; Martín, N. [60]Fullerene Dimers. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (1), 13–25.
(98) Núñez-Regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J.-L.; Béthoux, O.; Perroux, M. Polymerized Fullerite Structures. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74* (2), 278–281.
(99) Erbahar, D.; Susi, T.; Rocquefelte, X.; Bittencourt, C.; Scardamaglia, M.; Blaha, P.; Guttmann, P.; Rotas, G.; Tagmatarchis, N.; Zhu, X.; Hitchcock, A. P.; Ewels, C. P. Spectromicroscopy of $C_{60}$ and Azafullerene $C_{59}N$: Identifying Surface Adsorbed Water. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, srep35605.
(100) Forró, L.; Mihály, L. Electronic Properties of Doped Fullerenes. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64* (5), 649.
(101) Rotas, G.; Ranta, J.; Efimov, A.; Niemi, M.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N.; Tagmatarchis, N. Azafullerene $C_{59}N$–Phthalocyanine Dyad: Synthesis, Characterisation and Photoinduced Electron Transfer. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (5), 1246–1254.
(102) Rotas, G.; Tagmatarchis, N. Azafullerene $C_{59}N$ in Donor–Acceptor Dyads: Synthetic Approaches and Properties. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22* (4), 1206–1214.
(103) Lin, F.; Sorensen, E.; Kallin, C.; Berlinsky, Aj. C20, the Smallest Fullerene. In *Handbook of Nanophysics*; Handbook of Nanophysics; CRC Press, 2010; pp 1–11.
(104) Paquette, L. A.; Ternansky, R. J.; Balogh, D. W.; Kentgen, G. Total Synthesis of Dodecahedrane. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (16), 5446–5450.
(105) Wahl, F.; Wörth, J.; Prinzbach, H. The Pagodane Route to Dodecahedranes: An Improved Approach to the $C_{20}H_{20}$ Parent Framework; Partial and Total Functionalizations—Does $C_{20}$-Fullerene Exist? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (12), 1722–1726.
(106) Nguyen, B.; Cruz, A.; McGregor, D.; López, G. E. Stability of Molecular Hydrogen inside $C_{720}$ Fullerene: A Path Integral Monte Carlo Study. *Phys. Lett. A* **2017**, *381* (4), 298–300.
(107) Fowler, P. W.; Manolopoulos, D. E. *An Atlas of Fullerenes*; Dover Publications: Mineola, NY, 2007.
(108) Puente, F. L. D. L.; Nierengarten, J.-F. *Fullerenes: Principles and Applications*; Royal Society of Chemistry, 2011.
(109) Kharisov, B. I.; Kharissova, O. V.; Ortiz-Mendez, U. *Handbook of Less-Common Nanostructures*; CRC Press, 2012.
(110) Adjizian, J.-J.; Vlandas, A.; Rio, J.; Charlier, J.-C.; Ewels, C. P. Ab Initio Infrared Vibrational Modes for Neutral and Charged Small Fullerenes ($C_{20}$, $C_{24}$, $C_{26}$, $C_{28}$, $C_{30}$ and $C_{60}$). *Phil Trans R Soc A* **2016**, *374* (2076), 20150323.
(111) Dunk, P. W.; Kaiser, N. K.; Hendrickson, C. L.; Quinn, J. P.; Ewels, C. P.; Nakanishi, Y.; Sasaki, Y.; Shinohara, H.; Marshall, A. G.; Kroto, H. W. Closed Network Growth of Fullerenes. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, ncomms1853.
(112) Bouteraon, T. *Encapsulation Du Fer Dans Les Fullerenes - Stabilité et Comparaison Des Structures*; 2015.
(113) Shinohara, H. Endohedral Metallofullerenes. *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63* (6), 843.
(114) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R. Superconductivity at 18 K in Potassium-Doped $C_{60}$. *Nature* **1991**, *350* (6319), 600–601.

(115) Aoyagi, S.; Nishibori, E.; Sawa, H.; Sugimoto, K.; Takata, M.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Okada, H.; Sakai, T.; Ono, Y.; Kawachi, K.; Yokoo, K.; Ono, S.; Omote, K.; Kasama, Y.; Ishikawa, S.; Komuro, T.; Tobita, H. A Layered Ionic Crystal of Polar Li@$C_{60}$ Superatoms. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (8), 678–683.

(116) Lu, J.; Sabirianov, R. F.; Mei, W. N.; Gao, Y.; Duan, C.; Zeng, X. Structural and Magnetic Properties of $Gd_3N@C_{80}$. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 23637–23640.

(117) Dunk, P. W.; Adjizian, J.-J.; Kaiser, N. K.; Quinn, J. P.; Blakney, G. T.; Ewels, C. P.; Marshall, A. G.; Kroto, H. W. Metallofullerene and Fullerene Formation from Condensing Carbon Gas under Conditions of Stellar Outflows and Implication to Stardust. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110* (45), 18081–18086.

(118) Minezaki, H.; Oshima, K.; Uchida, T.; Mizuki, T.; Racz, R.; Muramatsu, M.; Asaji, T.; Kitagawa, A.; Kato, Y.; Biri, S.; Yoshida, Y. Synthesis of Fe–$C_{60}$ Complex by Ion Irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2013**, *310*, 18–22.

(119) Uchida, T.; Rácz, R.; Muramatsu, M.; Kato, Y.; Kitagawa, A.; Biri, S.; Yoshida, Y. Two-Chamber Configuration of Bio-Nano Electron Cyclotron Resonance Ion Source for Fullerene Modification. *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, *87* (2), 02A720.

(120) Popov, A. A.; Yang, S.; Dunsch, L. Endohedral Fullerenes. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 5989–6113.

(121) Shinohara, H.; Tagmatarchis, N. *Endohedral Metallofullerenes: Fullerenes with Metal Inside*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2015.

(122) Dunk, P. W.; Kaiser, N. K.; Mulet-Gas, M.; Rodríguez-Fortea, A.; Poblet, J. M.; Shinohara, H.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Kroto, H. W. The Smallest Stable Fullerene, M@$C_{28}$ (M = Ti, Zr, U): Stabilization and Growth from Carbon Vapor. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9380–9389.

(123) Bakry, R.; Vallant, R. M.; Najam-ul-Haq, M.; Rainer, M.; Szabo, Z.; Huck, C. W.; Bonn, G. K. Medicinal Applications of Fullerenes. *Int. J. Nanomedicine* **2007**, *2* (4), 639–649.

(124) Montellano, A.; Da Ros, T.; Bianco, A.; Prato, M. Fullerene $C_{60}$ as a Multifunctional System for Drug and Gene Delivery. *Nanoscale* **2011**, *3* (10), 4035.

(125) Lee, H. M.; Olmstead, M. M.; Iezzi, E.; Duchamp, J. C.; Dorn, H. C.; Balch, A. L. Crystallographic Characterization and Structural Analysis of the First Organic Functionalization Product of the Endohedral Fullerene $Sc_3N@C_{80}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (14), 3494–3495.

(126) Iezzi, E. B.; Duchamp, J. C.; Harich, K.; Glass, T. E.; Lee, H. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L.; Dorn, H. C. A Symmetric Derivative of the Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerene, $Sc_3N@C_{80}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (4), 524–525.

(127) Mroz, P.; Tegos, G. P.; Gali, H.; Wharton, T.; Sarna, T.; Hamblin, M. R. Photodynamic Therapy with Fullerenes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6* (11), 1139–1149.

(128) Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E. Encapsulated $C_{60}$ in Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *396* (6709), 323–324.

(129) Yu, H. Y.; Lee, D. S.; Lee, S. H.; Kim, S. S.; Lee, S. W.; Park, Y. W.; Dettlaff-Weglikowskaand, U.; Roth, S. Single-Electron Transistor Mediated by $C_{60}$ Insertion inside a Carbon Nanotube. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (16), 163118.

(130) Shao-Long, H.; Jian-Qi, S. Nanoscale Lasers Based on Carbon Peapods. *Chin. Phys. Lett.* **2006**, *23* (1), 211.

(131) Van Noorden, R. Chemistry: The Trials of New Carbon. *Nature* **2011**, *469* (7328), 14–16.

(132) Radushkevitch, L. V.; Lukyanovich, V. M. “O Strukture Ugleroda, Obrazujucegosja Pri Termiceskom Razlozenii Okisi Ugleroda Na Zeleznom Kontakte “ About the Structure of

Carbon Formed by Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on Iron Substrate",. *Zhurnal Fiz. Khimii* **1952**, *26*, 88–95.
(133) Oberlin, A.; Endo, M.; Koyama, T. Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition. *J. Cryst. Growth* **1976**, *32* (3), 335–349.
(134) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56–58.
(135) Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter. *Nature* **1993**, *363* (6430), 603–605.
(136) Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls. *Nature* **1993**, *363* (6430), 605–607.
(137) Monthioux, M.; Kuznetsov, V. L. Who Should Be given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes? *Carbon* **2006**, *44* (9), 1621–1623.
(138) Zhao, X.; Liu, Y.; Inoue, S.; Suzuki, T.; Jones, R. O.; Ando, Y. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (12), 125502.
(139) Ajayan, P. M. Nanotubes from Carbon. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1787–1800.
(140) Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (7), 1297–1300.
(141) Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H. Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Lett.* **2006**, *6* (1), 96–100.
(142) Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292* (4), 567–574.
(143) Meyyappan, M.; Delzeit, L.; Cassell, A.; Hash, D. Carbon Nanotube Growth by PECVD: A Review. *Plasma Sources Sci. Technol.* **2003**, *12* (2), 205.
(144) Ciuparu, D.; Chen, Y.; Lim, S.; Haller, G. L.; Pfefferle, L. Uniform-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes Catalytically Grown in Cobalt-Incorporated MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (2), 503–507.
(145) Koziol, K.; Boskovic, B. O.; Yahya, N. Synthesis of Carbon Nanostructures by CVD Method. In *Carbon and Oxide Nanostructures*; Advanced Structured Materials; Springer, Berlin, Heidelberg, 2010; pp 23–49.
(146) Kumar, M.; Ando, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10* (6), 3739–3758.
(147) Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. DNA-Assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (5), 338–342.
(148) Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. Sorting Carbon Nanotubes by Electronic Structure Using Density Differentiation. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1* (1), 60–65.
(149) Green, A. A.; Hersam, M. C. Ultracentrifugation of Single-Walled Nanotubes. *Mater. Today* **2007**, *10* (12), 59–60.
(150) Liu, J.; Hersam, M. C. Recent Developments in Carbon Nanotube Sorting and Selective Growth. *MRS Bull.* **2010**, *35* (4), 315–321.
(151) Monthioux, M. Filling Single-Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2002**, *40* (10), 1809–1823.
(152) Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H. Structural Characterization of Atomically Regulated Nanocrystals Formed within Single-Walled Carbon Nanotubes Using Electron Microscopy. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (12), 1054–1062.

(153) Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (11), 1853–1859.
(154) Balasubramanian, K.; Burghard, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small* **2005**, *1* (2), 180–192.
(155) Misewich, J. A.; Martel, R.; Avouris, P.; Tsang, J. C.; Heinze, S.; Tersoff, J. Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET. *Science* **2003**, *300* (5620), 783–786.
(156) Volder, M. F. L. D.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* **2013**, *339* (6119), 535–539.
(157) Suarez-Martinez, I.; Grobert, N.; Ewels, C. P. Nomenclature of $Sp^2$ Carbon Nanoforms. *Carbon* **2012**, *50* (3), 741–747.
(158) Wagner, P.; Ivanovskaya, V. V.; Melle-Franco, M.; Humbert, B.; Adjizian, J.-J.; Briddon, P. R.; Ewels, C. P. Stable Hydrogenated Graphene Edge Types: Normal and Reconstructed Klein Edges. *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (9), 094106.
(159) Celis, A.; Nair, M. N.; Taleb-Ibrahimi, A.; Conrad, E. H.; Berger, C.; Heer, W. A. de; Tejeda, A. Graphene Nanoribbons: Fabrication, Properties and Devices. *J. Phys. Appl. Phys.* **2016**, *49* (14), 143001.
(160) Gao, Z.; Oudjedi, L.; Faes, R.; Moroté, F.; Jaillet, C.; Poulin, P.; Lounis, B.; Cognet, L. Optical Detection of Individual Ultra-Short Carbon Nanotubes Enables Their Length Characterization down to 10 nm. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, srep17093.
(161) Parekh, V. C.; Guha, P. C. Synthesis of p,p'-Diphenylene Disulfide. *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, *10*, 95–100.
(162) Friederich, R.; Nieger, M.; Vögtle, F. Auf Dem Weg Zu Makrocyclischen Para-Phenylenen. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (7), 1723–1732.
(163) Jagadeesh, M. N.; Makur, A.; Chandrasekhar, J. The Interplay of Angle Strain and Aromaticity: Molecular and Electronic Structures of [0n]Paracyclophanes. *Mol. Model. Annu.* **2000**, *6* (2), 226–233.
(164) Bodwell, G. J. Cycloparaphenylenes: Closing the Loop. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 383–385.
(165) Kayahara, E.; Patel, V. K.; Yamago, S. Synthesis and Characterization of [5]Cycloparaphenylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2284–2287.
(166) Evans, P. J.; Darzi, E. R.; Jasti, R. Efficient Room-Temperature Synthesis of a Highly Strained Carbon Nanohoop Fragment of Buckminsterfullerene. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 404–408.
(167) Jasti, R.; Bhattacharjee, J.; Neaton, J. B.; Bertozzi, C. R. Synthesis, Characterization, and Theory of [9]-, [12]-, and [18]Cycloparaphenylene: Carbon Nanohoop Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (52), 17646–17647.
(168) Hirst, E. S.; Jasti, R. Bending Benzene: Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (23), 10473–10478.
(169) Takaba, H.; Omachi, H.; Yamamoto, Y.; Bouffard, J.; Itami, K. Selective Synthesis of [12]Cycloparaphenylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (33), 6112–6116.
(170) Yamago, S.; Watanabe, Y.; Iwamoto, T. Synthesis of [8]Cycloparaphenylene from a Square-Shaped Tetranuclear Platinum Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (4), 757–759.
(171) Lewis, S. E. Cycloparaphenylenes and Related Nanohoops. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2221–2304.
(172) Segawa, Y.; Omachi, H.; Itami, K. Theoretical Studies on the Structures and Strain Energies of Cycloparaphenylenes. *Org. Lett.* **2010**, *12* (10), 2262–2265.

(173) Wong, B. M. Optoelectronic Properties of Carbon Nanorings: Excitonic Effects from Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (52), 21921–21927.
(174) Chen, H.; Golder, M. R.; Wang, F.; Jasti, R.; Swan, A. K. Raman Spectroscopy of Carbon Nanohoops. *Carbon* **2014**, *67*, 203–213.
(175) Segawa, Y.; Fukazawa, A.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Yamaguchi, S.; Irle, S.; Itami, K. Combined Experimental and Theoretical Studies on the Photophysical Properties of Cycloparaphenylenes. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (30), 5979–5984.
(176) Xia, J.; Jasti, R. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of [6]Cycloparaphenylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (10), 2474–2476.
(177) Darzi, E. R.; Jasti, R. The Dynamic, Size-Dependent Properties of [5]–[12]Cycloparaphenylenes. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (18), 6401–6410.
(178) Xia, J.; Bacon, J. W.; Jasti, R. Gram-Scale Synthesis and Crystal Structures of [8]- and [10]CPP, and the Solid-State Structure of $C_{60}$@[10]CPP. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (10), 3018–3021.
(179) Segawa, Y.; Šenel, P.; Matsuura, S.; Omachi, H.; Itami, K. [9]Cycloparaphenylene: Nickel-Mediated Synthesis and Crystal Structure. *Chem. Lett.* **2011**, *40* (4), 423–425.
(180) Kayahara, E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. Selective Synthesis and Crystal Structure of [10]Cycloparaphenylene. *Org. Lett.* **2012**, *14* (13), 3284–3287.
(181) Segawa, Y.; Miyamoto, S.; Omachi, H.; Matsuura, S.; Šenel, P.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Itami, K. Concise Synthesis and Crystal Structure of [12]Cycloparaphenylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (14), 3244–3248.
(182) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Yamago, S. Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8–13) and Size Dependence of Their Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (21), 8354–8361.
(183) Sisto, T. J.; Golder, M. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R. Selective Synthesis of Strained [7]Cycloparaphenylene: An Orange-Emitting Fluorophore. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (40), 15800–15802.
(184) Fujitsuka, M.; Cho, D. W.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Majima, T. Size-Dependent Fluorescence Properties of [n]Cycloparaphenylenes (n = 8–13), Hoop-Shaped π-Conjugated Molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (42), 14585–14588.
(185) Sundholm, D.; Taubert, S.; Pichierri, F. Calculation of Absorption and Emission Spectra of [n]Cycloparaphenylenes: The Reason for the Large Stokes Shift. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (11), 2751–2757.
(186) Alvarez, M. P.; Burrezo, P. M.; Kertesz, M.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Xia, J.; Jasti, R.; Navarrete, J. T. L.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Casado, J. Properties of Sizeable [n]Cycloparaphenylenes as Molecular Models of Single-Wall Carbon Nanotubes Elucidated by Raman Spectroscopy: Structural and Electron-Transfer Responses under Mechanical Stress. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (27), 7033–7037.
(187) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Sadahiro, T.; Haino, T.; Yamago, S. Size-Selective Encapsulation of $C_{60}$ by [10]Cycloparaphenylene: Formation of the Shortest Fullerene-Peapod. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (36), 8342–8344.
(188) Sibbel, F.; Matsui, K.; Segawa, Y.; Studer, A.; Itami, K. Selective Synthesis of [7]- and [8]Cycloparaphenylenes. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (8), 954–956.
(189) Bachrach, S. M.; Stück, D. DFT Study of Cycloparaphenylenes and Heteroatom-Substituted Nanohoops. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (19), 6595–6604.

(190) Matsui, K.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis and Properties of Cycloparaphenylene-2,5-Pyridylidene: A Nitrogen-Containing Carbon Nanoring. *Org. Lett.* **2012**, *14* (7), 1888–1891.
(191) Xia, J.; Golder, M. R.; Foster, M. E.; Wong, B. M.; Jasti, R. Synthesis, Characterization, and Computational Studies of Cycloparaphenylene Dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19709–19715.
(192) Ishii, Y.; Matsuura, S.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis and Dimerization of Chloro[10]Cycloparaphenylene: A Directly Connected Cycloparaphenylene Dimer. *Org. Lett.* **2014**, *16* (8), 2174–2176.
(193) Kubota, N.; Segawa, Y.; Itami, K. H6-Cycloparaphenylene Transition Metal Complexes: Synthesis, Structure, Photophysical Properties, and Application to the Selective Monofunctionalization of Cycloparaphenylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (3), 1356–1361.
(194) Sisto, T. J.; Tian, X.; Jasti, R. Synthesis of Tetraphenyl-Substituted [12]Cycloparaphenyl ene: Toward a Rationally Designed Ultrashort Carbon Nanotube. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (14), 5857–5860.
(195) Nishiuchi, T.; Feng, X.; Enkelmann, V.; Wagner, M.; Müllen, K. Three-Dimensionally Arranged Cyclic p-Hexaphenylbenzene: Toward a Bottom-Up Synthesis of Size-Defined Carbon Nanotubes. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (52), 16621–16625.
(196) Golling, F. E.; Quernheim, M.; Wagner, M.; Nishiuchi, T.; Müllen, K. Concise Synthesis of 3D π-Extended Polyphenylene Cylinders. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (6), 1525–1528.
(197) Tran-Van, A.-F.; Huxol, E.; Basler, J. M.; Neuburger, M.; Adjizian, J.-J.; Ewels, C. P.; Wegner, H. A. Synthesis of Substituted [8]Cycloparaphenylenes by [2+2+2] Cycloaddition. *Org. Lett.* **2014**, *16* (6), 1594–1597.
(198) Segawa, Y.; Yagi, A.; Matsui, K.; Itami, K. Design and Synthesis of Carbon Nanotube Segments. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (17), 5136–5158.
(199) Yagi, A.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis and Properties of [9]Cyclo-1,4-Naphthylene: A π-Extended Carbon Nanoring. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (6), 2962–2965.
(200) Batson, J. M.; Swager, T. M. Towards a Perylene-Containing Nanohoop. *Synlett* **2013**, *24* (19), 2545–2549.
(201) Huang, C.; Huang, Y.; Akhmedov, N. G.; Popp, B. V.; Petersen, J. L.; Wang, K. K. Functionalized Carbon Nanohoops: Synthesis and Structure of a [9]Cycloparaphenylene Bearing Three 5,8-Dimethoxynaphth-1,4-Diyl Units. *Org. Lett.* **2014**, *16* (10), 2672–2675.
(202) Yagi, A.; Venkataramana, G.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis and Properties of Cycloparaphenylene-2,7-Pyrenylene: A Pyrene-Containing Carbon Nanoring. *Chem. Commun.* **2013**, *50* (8), 957–959.
(203) Iwamoto, T.; Kayahara, E.; Yasuda, N.; Suzuki, T.; Yamago, S. Synthesis, Characterization, and Properties of [4]Cyclo-2,7-Pyrenylene: Effects of Cyclic Structure on the Electronic Properties of Pyrene Oligomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (25), 6430–6434.
(204) Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis and Racemization Process of Chiral Carbon Nanorings: A Step toward the Chemical Synthesis of Chiral Carbon Nanotubes. *Org. Lett.* **2011**, *13* (9), 2480–2483.
(205) Hitosugi, S.; Nakanishi, W.; Yamasaki, T.; Isobe, H. Bottom-up Synthesis of Finite Models of Helical (n,m)-Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.

(206) Matsuno, T.; Kamata, S.; Hitosugi, S.; Isobe, H. Bottom-up Synthesis and Structures of π-Lengthened Tubular Macrocycles. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (8), 3179–3183.
(207) Steinberg, B. D.; Scott, L. T. New Strategies for Synthesizing Short Sections of Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (30), 5400–5402.
(208) Li, H.-B.; Page, A. J.; Irle, S.; Morokuma, K. Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Chiral Carbon Nanorings: Prediction of Chirality and Diameter Influence on Growth Rates. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15887–15896.
(209) Omachi, H.; Segawa, Y.; Itami, K. Synthesis of Cycloparaphenylenes and Related Carbon Nanorings: A Step toward the Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (8), 1378–1389.
(210) Segawa, Y.; Ito, H.; Itami, K. Structurally Uniform and Atomically Precise Carbon Nanostructures. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (1), natrevmats20152.
(211) Omachi, H.; Nakayama, T.; Takahashi, E.; Segawa, Y.; Itami, K. Initiation of Carbon Nanotube Growth by Well-Defined Carbon Nanorings. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (7), 572–576.
(212) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. Size- and Orientation-Selective Encapsulation of $C_{70}$ by Cycloparaphenylenes. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (42), 14061–14068.
(213) Nakanishi, Y.; Omachi, H.; Matsuura, S.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Segawa, Y.; Itami, K.; Shinohara, H. Size-Selective Complexation and Extraction of Endohedral Metallofullerenes with Cycloparaphenylene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (12), 3102–3106.
(214) Iwamoto, T.; Slanina, Z.; Mizorogi, N.; Guo, J.; Akasaka, T.; Nagase, S.; Takaya, H.; Yasuda, N.; Kato, T.; Yamago, S. Partial Charge Transfer in the Shortest Possible Metallofullerene Peapod, La@$C_{82}$⊂[11]Cycloparaphenylene. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (44), 14403–14409.
(215) Rio, J.; Erbahar, D.; Rayson, M.; Briddon, P.; Ewels, C. P. Cyclotetrahalo-p-Phenylenes: Simulations of Halogen Substituted Cycloparaphenylenes and Their Interaction with C60. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**.
(216) Grem, G.; Leising, G. Electroluminescence of "Wide-Bandgap" Chemically Tunable Cyclic Conjugated Polymers. *Synth. Met.* **1993**, *57* (1), 4105–4110.
(217) Moliton, A.; Hiorns, R. C. Review of Electronic and Optical Properties of Semiconducting π-Conjugated Polymers: Applications in Optoelectronics. *Polym. Int.* **2004**, *53* (10), 1397–1412.
(218) Wagner, P.; Ewels, C. P.; Adjizian, J.-J.; Magaud, L.; Pochet, P.; Roche, S.; Lopez-Bezanilla, A.; Ivanovskaya, V. V.; Yaya, A.; Rayson, M.; Briddon, P.; Humbert, B. Band Gap Engineering via Edge-Functionalization of Graphene Nanoribbons. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (50), 26790–26796.
(219) Hines, D. A.; Darzi, E. R.; Hirst, E. S.; Jasti, R.; Kamat, P. V. Carbon Nanohoops: Excited Singlet and Triplet Behavior of Aza[8]CPP and 1,15-Diaza[8]CPP. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (29), 8083–8089.
(220) Capaz, R. B.; Caldas, M. J. *Ab Initio* Calculations of Structural and Dynamical Properties of Poly ( p -Phenylene) and Poly( *p* -Phenylene Vinylene). *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (20).
(221) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451.
(222) Chen, H.; Golder, M. R.; Wang, F.; Doorn, S. K.; Jasti, R.; Tretiak, S.; Swan, A. K. Raman-Active Modes of Even-Numbered Cycloparaphenylenes: Comparisons between Experiments and Density Functional Theory (DFT) Calculations with Group Theory Arguments. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (5), 2879–2887.

(223) Pena Alvarez, M.; Mayorga Burrezo, P.; Kertesz, M.; Iwamoto, T.; Yamago, S.; Xia, J.; Jasti, R.; Lopez Navarrete, J. T.; Taravillo, M.; Baonza, V. G.; Casado, J. Properties of Sizeable [n]Cycloparaphenylenes as Molecular Models of Single-Wall Carbon Nanotubes Elucidated by Raman Spectroscopy: Structural and Electron-Transfer Responses under Mechanical Stress. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2014**, *53* (27), 7033–7037.

(224) Dil, H.; Lobo-Checa, J.; Laskowski, R.; Blaha, P.; Berner, S.; Osterwalder, J.; Greber, T. Surface Trapping of Atoms and Molecules with Dipole Rings. *Science* **2008**, *319* (5871), 1824–1826.

(225) Wenz, G. An Overview of Host-Guest Chemistry and Its Application to Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Clin. Drug Investig.* **2000**, *19* (2), 21–25.

(226) Freeman, W. A. Structures of the P-Xylylenediammonium Chloride and Calcium Hydrogensulfate Adducts of the Cavitand 'Cucurbituril', C36H36N24O12. *Acta Crystallogr. B* **1984**, *40* (4), 382–387.

(227) Cantrill, S. Host–guest Chemistry: $C_{60}$ Takes a Brake. *Nat. Nanotechnol.* **2007**.

(228) Yuan, K.; Zhou, C.-H.; Zhu, Y.-C.; Zhao, X. Theoretical Exploration of the Nanoscale Host–guest Interactions between [n]Cycloparaphenylenes (n = 10, 8 and 9) and Fullerene C60: From Single- to Three-Potential Well. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (28), 18802–18812.

(229) Iwamoto, T.; Watanabe, Y.; Takaya, H.; Haino, T.; Yasuda, N.; Yamago, S. Size- and Orientation-Selective Encapsulation of $C_{70}$ by Cycloparaphenylenes. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19* (42), 14061–14068.

(230) Isobe, H.; Hitosugi, S.; Yamasaki, T.; Iizuka, R. Molecular Bearings of Finite Carbon Nanotubes and Fullerenes in Ensemble Rolling Motion. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (3), 1293–1297.

(231) Hitosugi, S.; Ohkubo, K.; Iizuka, R.; Kawashima, Y.; Nakamura, K.; Sato, S.; Kono, H.; Fukuzumi, S.; Isobe, H. Photoinduced Electron Transfer in a Dynamic Supramolecular System with Curved π-Structures. *Org. Lett.* **2014**, *16* (12), 3352–3355.

(232) Jiang, H.; Cao, G.; Cao, C. Electronic Structure of Quasi-One-Dimensional Superconductor $K_2Cr_3As_3$ from First-Principles Calculations. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 16054.

(233) Ueno, H.; Nishihara, T.; Segawa, Y.; Itami, K. Cycloparaphenylene-Based Ionic Donor–Acceptor Supramolecule: Isolation and Characterization of $Li^+@C_{60}\subset$[10]CPP. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (12), 3707–3711.

(234) Reche-Tamayo, M.; Moral, M.; Pérez-Jiménez, A. J.; Sancho-García, J. C. Theoretical Determination of Interaction and Cohesive Energies of Weakly Bound Cycloparaphenylene Molecules. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (39), 22627–22634.

(235) Latham, C. D.; Heggie, M. I.; Alatalo, M.; Oberg, S.; Briddon, P. R. The Contribution Made by Lattice Vacancies to the Wigner Effect in Radiation-Damaged Graphite. *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* **2013**, *25* (13), 135403.

(236) Job, P. Formation and Stability of Inorganic Complexes in Solution. *Ann. Chim. Appl.* **1928**, No. 9, 113–203.

(237) Tran-Van, A.-F.; Wegner, H. A. Nano-Rings with a Handle – Synthesis of Substituted Cycloparaphenylenes. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1320–1333.

(238) Landa, S.; Macháček, V. Sur l'adamantane, Nouvel Hydrocarbure Extrait Du Naphte. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1933**, *5*, 1–5.

(239) Prelog, V.; Seiwerth, R. Über Eine Neue, Ergiebigere Darstellung Des Adamantans. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1941**, *74* (11), 1769–1772.

(240) Lai, X.; Guo, J.; Fu, S.; Zhu, D. Synthesis of Rigid Cores Based on 1,1'-Biadamantane. *RSC Adv.* **2016**, *6* (11), 8677–8680.
(241) Nazarov, V. B.; Avakyan, V. G.; Bagrii, E. I.; Vershinnikova, T. G.; Alfimov, M. V. Long-Lived Phosphorescence of Arenes in Complexes with Cyclodextrins 2. Room-Temperature Phosphorescence of Ternary Complexes of Naphthalene and Phenanthrene with β-Cyclodextrin and Adamantane Derivatives in the Presence of Oxygen. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54* (12), 2752–2756.
(242) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (8), 2125–2126.
(243) Stepnicka, P. *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*; John Wiley & Sons, 2008.
(244) Astruc, D. Why Is Ferrocene so Exceptional? *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017* (1), 6–29.
(245) Muraoka, H.; Watanabe, Y.; Takahashi, A.; Kamoto, H.; Ogawa, S. Synthesis of New Types of Ferrocene Dimers Bridged by a Fused Oligothiophene Spacer and Study of Their Electrochemical Oxidation Process via a Mixed-Valence State: Synthesis of New Types of Ferrocene Dimers and Study of Their Electrochemical Oxidation Process. *Heteroat. Chem.* **2014**, *25* (5), 473–481.
(246) Bogdanović, G. A.; Novaković, S. B. Rigid Ferrocene–ferrocene Dimer as a Common Building Block in the Crystal Structures of Ferrocene Derivatives. *CrystEngComm* **2011**, *13* (23), 6930–6932.
(247) Hmyene, M.; Yassar, A.; Escorne, M.; Percheron-Guegan, A.; Garnier, F. Magnetic Properties of Ferrocene-Based Conjugated Polymers. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (7–8), 564–568.
(248) Avouris, P.; Chen, Z.; Perebeinos, V. Carbon-Based Electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (10), 605–615.
(249) Avouris, P.; Freitag, M.; Perebeinos, V. Carbon-Nanotube Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* **2008**, *2* (6), 341–350.
(250) Dresselhaus, M. S. *Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties*; 2001.
(251) Loiseau, A. *Understanding Carbon Nanotubes - From Basics to Applications*; 2006.
(252) Sgobba, V.; Guldi, D. M. Carbon Nanotubes—electronic/Electrochemical Properties and Application for Nanoelectronics and Photonics. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *38* (1), 165–184.
(253) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Physics of Carbon Nanotubes*; Pergamon: New York, 1996.
(254) Hiramatsu, M.; Nagao, H.; Taniguchi, M.; Amano, H.; Ando, Y.; Hori, M. High-Rate Growth of Films of Dense, Aligned Double-Walled Carbon Nanotubes Using Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (No. 22), L693–L695.
(255) Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. Large-Scale Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Simple Gel Chromatography. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, ncomms1313.
(256) Tu, X.; Hight Walker, A. R.; Khripin, C. Y.; Zheng, M. Evolution of DNA Sequences toward Recognition of Metallic Armchair Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (33), 12998–13001.
(257) Green, A. A.; Hersam, M. C. Nearly Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotubes Produced via Orthogonal Iterative Density Gradient Ultracentrifugation. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (19), 2185–2190.

(258) Jang, M.; Kim, S.; Jeong, H.; Ju, S.-Y. Affinity-Mediated Sorting Order Reversal of Single-Walled Carbon Nanotubes in Density Gradient Ultracentrifugation. *Nanotechnology* **2016**, *27* (41), 41LT01.
(259) Jasti, R.; Bertozzi, C. R. Progress and Challenges for the Bottom-up Synthesis of Carbon Nanotubes with Discrete Chirality. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494* (1–3), 1–7.
(260) Wegner, H. A. On the Way to Carbon Nanotubes: The First Synthesis of an Aromatic Nanobelt. *Angew. Chem. Int. Ed*.
(261) Hall, G. S.; Soderberg, R. H. Crystal and Molecular Structure of Bis(o-Phenylenediamino)Nickel, $Ni[C_6H_4(NH)_2]_2$. *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (11), 2300–2303.
(262) Barford, W. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*; International Series of Monographs on Physics; Oxford University Press: Oxford, New York, 2008.
(263) Lu, J. P. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (7), 1297–1300.
(264) Akdim, B.; Pachter, R.; Duan, X.; Adams, W. W. Comparative Theoretical Study of Single-Wall Carbon and Boron-Nitride Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (24), 245404.
(265) Gupta, S.; Dharamvir, K.; Jindal, V. K. Elastic Moduli of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Ropes. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (16), 165428.
(266) Hong, S. Y.; Kertesz, M. Dependence of Young's Modulus of Trans-Polyacetylene upon Charge Transfer. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64* (25), 3031–3034.
(267) Brédas, J. L.; Silbey, R. *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*; Springer Science & Business Media, 2012.
(268) Zeinalipour-Yazdi, C. D.; Christofides, C. Linear Correlation between Binding Energy and Young's Modulus in Graphene Nanoribbons. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (5), 054318.
(269) Hernández, E.; Goze, C.; Bernier, P.; Rubio, A. Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (20), 4502–4505.
(270) Khlobystov, A. N.; Britz, D. A.; Briggs, G. A. D. Molecules in Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (12), 901–909.
(271) Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (25), 5384–5387.
(272) Khlobystov, A. N.; Porfyrakis, K.; Kanai, M.; Britz, D. A.; Ardavan, A.; Shinohara, H.; Dennis, T. J. S.; Briggs, G. A. D. Molecular Motion of Endohedral Fullerenes in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (11), 1386–1389.
(273) Sato, Y.; Suenaga, K.; Okubo, S.; Okazaki, T.; Iijima, S. Structures of $D_5d$-$C_{80}$ and Ih-$Er_3N@C_{80}$ Fullerenes and Their Rotation Inside Carbon Nanotubes Demonstrated by Aberration-Corrected Electron Microscopy. *Nano Lett.* **2007**, *7* (12), 3704–3708.
(274) Warner, J. H.; Watt, A. A. R.; Ge, L.; Porfyrakis, K.; Akachi, T.; Okimoto, H.; Ito, Y.; Ardavan, A.; Montanari, B.; Jefferson, J. H.; Harrison, N. M.; Shinohara, H.; Briggs, G. A. D. Dynamics of Paramagnetic Metallofullerenes in Carbon Nanotube Peapods. *Nano Lett.* **2008**, *8* (4), 1005–1010.
(275) Ding, F.; Xu, Z.; Yakobson, B. I.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Cui, S.; Deng, L.; Puech, P.; Monthioux, M. Formation Mechanism of Peapod-Derived Double-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (4), 041403.
(276) Suarez-Martinez, I.; Higginbottom, P. J.; Marks, N. A. Molecular Dynamics Simulations of the Transformation of Carbon Peapods into Double-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon* **2010**, *48* (12), 3592–3598.

(277) Bichoutskaia, E.; Popov, A. M.; El-Barbary, A.; Heggie, M. I.; Lozovik, Y. E. *Ab Initio* Study of Relative Motion of Walls in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (11).
(278) Cai, K.; Yin, H.; Qin, Q. H.; Li, Y. Self-Excited Oscillation of Rotating Double-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2014**, *14* (5), 2558–2562.
(279) Tobias, G.; Shao, L.; Salzmann, C. G.; Huh, Y.; Green, M. L. H. Purification and Opening of Carbon Nanotubes Using Steam. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (45), 22318–22322.
(280) Shao, L.; Tobias, G.; Salzmann, C. G.; Ballesteros, B.; Hong, S. Y.; Crossley, A.; Davis, B. G.; Green, M. L. H. Removal of Amorphous Carbon for the Efficient Sidewall Functionalisation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Commun.* **2007**, *0* (47), 5090–5092.
(281) Hedman, D.; Barzegar, H. R.; Rosén, A.; Wågberg, T.; Larsson, J. A. On the Stability and Abundance of Single Walled Carbon Nanotubes. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, srep16850.
(282) Itami, K.; Segawa, Y.; Kubota, N. CYCLOPOLYARYLENE METAL COMPLEX. 20160168179, June 16, 2016.
(283) Taber, B. N.; Gervasi, C. F.; Mills, J. M.; Kislitsyn, D. A.; Darzi, E. R.; Crowley, W. G.; Jasti, R.; Nazin, G. V. Quantum Confinement of Surface Electrons by Molecular Nanohoop Corrals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (16), 3073–3077.
(284) Coskun, A.; Banaszak, M.; Astumian, R. D.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. Great Expectations: Can Artificial Molecular Machines Deliver on Their Promise? *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *41* (1), 19–30.
(285) Niess, F.; Duplan, V.; Sauvage, J.-P. Molecular Muscles: From Species in Solution to Materials and Devices. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (7), 964–974.
(286) Yang, W.; Li, Y.; Liu, H.; Chi, L.; Li, Y. Design and Assembly of Rotaxane-Based Molecular Switches and Machines. *Small* **2012**, *8* (4), 504–516.
(287) Dongen, S. F. M. van; Cantekin, S.; Elemans, J. A. A. W.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. Functional Interlocked Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (1), 99–122.
(288) Abendroth, J. M.; Bushuyev, O. S.; Weiss, P. S.; Barrett, C. J. Controlling Motion at the Nanoscale: Rise of the Molecular Machines. *ACS Nano* **2015**, *9* (8), 7746–7768.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

UNIVERSITÉ DE NANTES

# Thèse de Doctorat

Jérémy RIO

## Modélisation à l'échelle atomique de Cycloparaphénylènes avec les techniques *ab initio*

### *Ab initio* modeling of Cycloparaphenylenes at atomic scale

**Résumé**

Le travail de cette thèse porte sur l'étude à l'échelle atomique des molécules de Cycloparaphénylènes ([n]CPPs) et leurs dérivés, par modélisation *ab initio* (calculs par DFT/LDA). La première étude a été de regarder la stabilité de ces anneaux lors de leurs fonctionnalisations par des halogènes et les changements structuraux induits. La notion importante d'énergie de courbure a été soulevée pour trouver de nouvelles routes de synthèse. L'encapsulation de fullerène $C_{60}$ à l'intérieur des [10]CPPs est une part très importante de cette thèse, avec plus particulièrement l'interaction entre le dimère d'azafullerène $(C_{59}N)_2$ et deux [10]CPPs. Les interactions supramoléculaires et l'alignement de deux [10]CPPs sur ce dimère ont été regardés théoriquement mais aussi expérimentalement grâce à une collaboration avec deux équipes de recherches en Allemagne et en Grèce. La possibilité d'alignement des [10]CPPs a conduit à l'étude de la fonctionnalisation de ces molécules dans le but de les connecter avec différents ponts de type aromatique, polymère ou métallique pour former une nouvelle famille de pseudo-nanotubes composé de [10]CPPs connectés. Selon les connexions utilisées, les propriétés de conduction des pseudo-nanotubes varient de semi-conducteur à large gap jusqu'à des structures métalliques. Dans ce manuscrit, les interactions entre les [n]CPPs et les nanotubes de carbone ont été étudiés pour former des structures où le [n]CPP interagit à l'intérieur ou autour du nanotube de carbone. Dans ce cadre, l'étude de la rotation du [n]CPP montre une très faible force de frottement et permet ainsi de prévoir une rotation ultra rapide du CPP.

**Mots clés**
**Cycloparaphénylènes, [n]CPPs, DFT, Modélisation, Fullerènes, Nanotubes, Auto-assemblage moléculaire.**

**Abstract**

The work in this thesis concerns the study at the atomic scale of Cycloparaphenylene ([n]CPP) molecules and their complexes and derivatives, using *ab initio* modeling methods (DFT/LDA). I initially look at the stability of these molecular rings when functionalized by halogens, and the structural changes induced. The important notion of curvature energy is raised to find new synthesis routes. The encapsulation of $C_{60}$ fullerene inside [10]CPPs is a very important part of this work and more particularly the interaction between the azafullerene dimer $(C_{59}N)_2$ and two [10]CPPs. This allowed us to look at supramolecular interactions and the alignment of two [10]CPPs on this dimer both theoretically and experimentally, through collaboration with research teams in Germany and Greece. The possibility of templated alignment of [10]CPPs leads to a study on the functionalization of these molecules with the aim of connecting them together with various connectors, for example with aromatic species, polymers or metals to form a new family of pseudo-nanotubes composed of multiply inter-linked [10]CPPs. Depending on the connections used, the conduction properties of the 'pseudo-nanotubes' can vary from wide-gap semiconductors to metallic structures. I also show in this manuscript, that [n]CPPs and carbon nanotubes can interact to form structures where the ring is encapsulated inside or around the carbon nanotube. In this context, the study of the rotation of cycloparaphenylene demonstrate a very low frictional force and thus predict ultra-rapid CPP rotation.

**Key Words**
**Cycloparaphenylenes, [n]CPPs, DFT, Modeling, Fullerenes, Nanocarbon, molecular self-assembly, Nanotubes.**