



**HAL**  
open science

# Développements théoriques de nouveaux dispositifs de détection de gaz

Mohamed Bensifia

► **To cite this version:**

Mohamed Bensifia. Développements théoriques de nouveaux dispositifs de détection de gaz. Génie chimique. Université Gustave Eiffel, 2022. Français. NNT : 2022UEFL2026 . tel-03881827

**HAL Id: tel-03881827**

**<https://theses.hal.science/tel-03881827>**

Submitted on 2 Dec 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Gustave Eiffel**

Spécialité : Chimie

par

**Mohamed BENSIFIA**

École doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

### ***Développements théoriques de dispositifs de détection de gaz***

Soutenue le 14/06/2022 devant le jury composé de :

MARKOVITS Alexis	Sorbonne université	Rapporteur
CARBONNIERE Philippe	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
LEWERENZ Marius	Université Gustave Eiffel	Examineur
BARBAULT Florent	Université Paris Cité	Examineur
BOUANIS Fatima	Université Gustave Eiffel/Ecole Polytechnique	Examinatrice
LEONARD Céline	Université Gustave Eiffel	Directrice de thèse

# Résumé

Ce travail est mené dans le cadre du projet impulsion Isite FUTURE “CAPTEUR”, qui vise à développer expérimentalement et théoriquement une nouvelle génération de capteur de gaz fiables et sélectifs à base de nanotubes de carbone mono parois (SWNTs) et de graphène fonctionnalisés de façon non-covalente. Les SWNTs et le graphène présentent des caractéristiques excellentes pour la détection des gaz. La modélisation théorique d'un tel dispositif implique une description précise de l'interaction des molécules avec la surface du matériau (SWNT, graphène), des structures électroniques, des transferts de charge et donc des dopages du matériau après fonctionnalisation et après capture du gaz. Deux codes de calcul basés sur la DFT sont employés : CRYSTAL et GAUSSIAN.

Dans un premier temps, la fonctionnalisation a été testée pour la molécule d'imidazole qui a l'avantage d'avoir une taille limitée mais pouvant présenter une interaction de type  $\pi$ -stacking avec les nanomatériaux carbonés. De plus, la molécule d'imidazole a une interaction forte avec le CO<sub>2</sub>. Donc, les systèmes SWNT-imidazole et graphène-imidazole ont été choisis comme des prototypes simples de capteurs du CO<sub>2</sub>. L'effet de l'imidazole comme molécule fonctionnalisante aidant à la détection du CO<sub>2</sub> a été analysé. Cette première étude a permis de mettre en place la méthodologie théorique qui sera suivie dans le reste de ce travail de thèse.

Expérimentalement, le graphène et des SWNTs semi-conducteurs ont été greffés de façon non-covalente par une série de porphyrines et de phtalocyanines métalliques par nos collaborateurs (F. Bouanis). Des méthodes de caractérisation ont été employées pour obtenir des informations chimiques, structurelles et morphologiques précises sur ces systèmes qui doivent être performants pour détecter les gaz CO et NO. Des calculs DFT ont été entrepris pour reproduire les tendances expérimentales observées pour la fonctionnalisation du SWNT(8,0) semi-conducteur et du graphène par ces macrocycles, puis pour la fixation de CO et NO par ces dispositifs. Enfin, la fonctionnalisation d'un autre type de nanomatériau, MoS<sub>2</sub>, par une porphyrine de cobalt (II) est également en cours d'étude.

**Mots clefs : SWNT, graphène, fonctionnalisation, capteurs de gaz, DFT.**

# Abstract

This work is carried out as part of the impulsion Isite FUTURE project “CAPTEUR”, which aims to develop experimentally and theoretically a new generation of reliable and selective gas sensors based on non-covalently functionalized single-wall carbon nanotubes (SWNTs) and graphene. SWNTs and graphene have excellent characteristics for gas detection. The theoretical modeling of such a device involves a precise description of the interaction of the molecules with the surface of the material (SWNT, graphene), of the electronic structures, of the charge transfers and therefore of the doping of the material after functionalization and after gas capture. Two calculation codes based on the DFT (Density functional theory) are used: CRYSTAL and GAUSSIAN.

First, the functionalization was tested for the imidazole molecule which has the advantage of having a limited size but which can present a  $\pi$ -stacking type interaction with carbon nanomaterials. Moreover, the imidazole molecule has a strong interaction with CO<sub>2</sub>. Therefore, the SWNT-imidazole and graphene-imidazole systems were chosen as simple prototypes of CO<sub>2</sub> sensors. The effect of imidazole as a functionalizing molecule helping in the detection of CO<sub>2</sub> was analyzed. This first study made it possible to set up the theoretical methodology that will be followed in the continuation of this thesis work.

Experimentally, graphene and semi-conductor SWNTs have been non-covalently grafted by a series of metallic porphyrins and phthalocyanines by our collaborators (F. Bouanis). Characterization methods have been employed to obtain precise chemical, structural and morphological information on these systems which must be efficient in detecting CO and NO gases. DFT calculations were undertaken to reproduce the experimental trends observed for the functionalization of SWNT(8,0) semiconductor and graphene by these macrocycles, then for the fixation of CO and NO by these devices. Finally, the functionalization of another type of nanomaterial, MoS<sub>2</sub>, by a cobalt (II) porphyrin is also under study.

**Key words: SWNT, graphene, functionalization, gas sensors, DFT.**





# Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe de Chimie Théorique du Laboratoire Modélisation et Simulation Multi-Echelle (MSME) de l'université Gustave Eiffel (UGE).*

*Cette thèse est le fruit d'un travail collectif avec ma directrice de thèse le Prof Céline Léonard, sans son aide, cette thèse n'aurait pas pu se concrétiser. Je tiens à la remercier pour sa présence durant toutes les années de la thèse, pour avoir pris des décisions et le temps de discuter lors des moments de doutes, pour m'avoir aidé à améliorer mon manuscrit ainsi que pour tous ses précieux conseils, le nombre de choses que j'ai appris au cours de ces années est incalculable. Je tiens à remercier également le Dr Fatima Bouanis qui a contribué de plus près à la réalisation de ce manuscrit, avoir accepté de prendre de son temps et de son énergie pour m'aider à comprendre les notions de base de la partie expérimentale de ce travail.*

*Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Alexis Markovits et Philippe Carbonnière pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit de thèse. Je remercie Marius Lewerenz et Florent Barbault pour avoir accepté de participer à mon jury. Merci à tous pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.*

*Pendant les années de cette thèse, j'ai été entouré de beaucoup de personnes exceptionnelles avec qui j'ai pu échanger et partager pleins de très bons moments :*

*Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Chimie Théorique pour leurs écoutes, leurs aides et leurs conseils : Mirjana Mladenovic, Isabelle Navizet, Loïc Joubert-Doriol, Frédéric Le Quéré, Etienne Mangaud, Halima Mouhib et en particulier Alexander Mitrushchenkov qui a toujours répondu à mes nombreuses questions. Je tiens à mentionner que les échanges et les discussions avec Mirjana Mladenovic ont toujours été profitables et éducatives, merci encore.*

*Un laboratoire de recherche connaît de nombreux départs et de nombreuses arrivées, merci aux " vieux " thésards, merci à toi Madjid Zemmouche pour tous les moments passés ensemble et surtout les fous rires. Merci à toi Mohamed Cheraki d'avoir partagé le déjeuner avec moi pendant une année, tu as grandement facilité ma première année de thèse, sans oublier ta fameuse phrase « Ouais, mais bon... ». Je tiens à remercier les stagiaires qui ont participé à ce travail : Sabine Mohammedi et Youcef Benrkia. Merci aux actuels thésards, Rosa Maskri d'être qui tu es, toujours à l'écoute (pas totalement vrai mais bon), très serviable et d'être une*

*bonne amie, Roland Panzou d'avoir les bons mots au bon moment (tu es la voix de la raison), merci pour tes conseils et tes encouragements, Houda Moumene la benjamine du labo tu as su faire ta place très vite merci pour tes encouragements, Kossi Kety merci pour tes conseils. Je suis sûr que vos thèses vont déchirer.*

*Je remercie tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé lors de ces années de thèse, mon ami et mon colocataire qui m'a supporté et soutenu tout le long de la thèse, Christopher Doumas merci énormément. Mon ami Mohamed Amine Bourouai (batbout), merci d'être toujours là pour moi, d'être à l'écoute et de savoir me remonter le moral avec tes blagues (F...léopard.), merci pour tous les fous rires (incalculables), merci d'être qui tu es ...mon ami batbout. Merci à Zakari et Randa pour leurs soutiens. Merci à tous mes amis, Yassine, Anis, Kheiro, Sofiane, Cassandra, Ana, Myriam, Shaun Kelly, Katie Ruth et Alla, je remercie toute personne qui m'a soutenu.*

*Enfin, un remerciement spécial à ma petite Famille qui m'a toujours épaulé et poussé vers le haut, merci à mon père, ma mère, mon petit frère et mes sœurs.*

## Table des matières

<b>Introduction générale .....</b>	<b>12</b>
<b>Chapitre 1.....</b>	<b>18</b>
<b>Méthodes théoriques.....</b>	<b>18</b>
1. Equation de Schrödinger .....	18
2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	19
3. La méthode Hartree Fock (HF) .....	20
4. Corrélacion électronique : .....	24
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	25
5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	25
5.2. Equations de Kohn-Sham.....	26
5.3. Approximation de la densité locale (LDA) .....	27
5.4. Approximation de gradient généralisé (GGA) .....	28
5.5. Fonctionnelles hybrides.....	28
6. Bases atomiques .....	29
7. Erreur de superposition des bases (BSSE) .....	31
8. Les forces d'interactions .....	32
8.1. Interaction électrostatique .....	32
8.2. Liaison Hydrogène .....	33
8.3. Interactions de van der Waals .....	33
8.4. Interaction d'empilement $\pi$ - $\pi$ .....	35
8.5. Les fonctionnelles DFT-D3.....	35
9. Systèmes périodiques .....	36
9.1. Réseau direct et Réseau réciproque.....	37
9.2. Théorème de Bloch .....	38
9.3. Code Crystal .....	39
10. Propriétés électroniques .....	41
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>47</b>
<b>Introduction aux nanomatériaux à base de carbone : le graphène et les nanotubes .....</b>	<b>47</b>
1. Le graphène .....	47
1.1. Structures cristallographique et électronique du graphène.....	48
1.2. Les propriétés du graphène .....	51
1.3. Applications .....	52
1.4. Obtention du graphène .....	52
1.5. Fonctionnalisation du graphène.....	52
2. Les nanotubes de carbone.....	53
2.1. Structure cristallographique et électronique des nanotubes de carbones .....	53
2.2. Propriétés électriques, thermiques et mécaniques des SWNTs.....	57
2.3. Applications des nanotubes de carbone .....	60
2.4. Synthèse des nanotubes de carbone .....	61
2.5. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone .....	62
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>64</b>
<b>Fonctionnalisation des nanotubes de carbone et de graphène par l'imidazole pour la</b>	

<b>détection de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>64</b>
1. Introduction .....	64
2. Détails de calculs.....	65
3. Résultats et discussions .....	67
3.1. Nanomatériaux carbonés (CRYSTAL) .....	67
3.2. Utilisation du code GAUSSIAN et de la méthode ONIOM .....	70
3.4. Les interactions du complexe CO <sub>2</sub> -imidazole avec les nanomatériaux de carbone (CRYSTAL).....	73
4. Conclusion.....	86
<b>Chapitre 4</b> .....	<b>89</b>
<b>Aspects expérimentaux</b> .....	<b>89</b>
1. Introduction .....	89
2. Synthèse des nanomatériaux carbonés .....	91
2.1. Synthèse de nanotubes de carbone mono-parois (SWNTs) .....	91
2.2. Synthèse du graphène.....	94
3. Fonctionnalisation des nanomatériaux carbonés.....	97
3.1. Caractérisation structurale : Microscope à Force Atomique (AFM), Microscopie électronique à balayage (MEB), Microscopie électronique en transmission (TEM) et Microscopie électronique à transmission à balayage (STEM-EDS).....	98
3.2. Spectroscopie Raman .....	102
3.3. Spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS) .....	105
3.4. Mesures électriques .....	107
4. Conclusion.....	109
<b>Chapitre 5</b> .....	<b>112</b>
<b>La fonctionnalisation des nanomatériaux carbonés (SWNT(8,0) et graphène) par une série de porphyrines/phtalocyanines pour la détection des gaz CO/NO</b> .....	<b>112</b>
1. Introduction .....	112
2. Etudes des systèmes moléculaires :.....	114
2.1. Molécules fonctionnalisantes :.....	114
2.2. Interaction molécule-gaz :.....	122
3. Fonctionnalisation non covalente de SWNT(8,0) par une série de porphyrines/phtalocyanines pour la détection des gaz CO/NO .....	130
3.1. Détails de calculs :.....	130
3.2. Fonctionnalisation non covalente du SWNT(8,0).....	132
3.3. Capture des gaz CO et NO sur le SWNT(8,0) fonctionnalisés :.....	141
4. La fonctionnalisation de graphène par une série de porphyrines/phtalocyanines pour	

la détection des gaz CO/NO .....	153
4.1. Détails de calculs :.....	153
4.2. Le processus théorique de la fonctionnalisation non covalente du graphène ....	154
4.1. Capture des gaz CO et NO sur le graphène fonctionnalisé .....	164
5. Conclusion.....	178
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>180</b>
<b>A. Annexes .....</b>	<b>187</b>
2.1 A.1. Annexe 1.....	187
2.2 A.2. Annexe 2.....	196
2.3 A.3. Annexe 3.....	200
2.4 A.4. Annexe 4.....	205
<b>Bibliographie .....</b>	<b>225</b>
<b>Liste des publications.....</b>	<b>247</b>
<b>Liste des Figures .....</b>	<b>247</b>
<b>Liste des tables.....</b>	<b>253</b>



## Introduction générale

La croissance économique et l'industrialisation progressent à un rythme rapide, accompagnées d'une augmentation des émissions de sources de polluants atmosphériques. Néanmoins, la surveillance des sources polluantes n'a pas suivi le même rythme. La pollution de l'air dans les espaces confinés est un problème non négligeable, notamment dans les locaux de travail et les bâtiments résidentiels, lorsque des molécules polluantes sont présentes dans l'environnement intérieur. Les molécules polluantes peuvent être libérées par des matériaux, par l'utilisation des produits chimiques ou provenir de l'air extérieur. Plusieurs variables contribuent à la pollution de l'air intérieur comme les activités humaines (installation industrielle, production d'énergie, transports et la combustion des combustibles fossiles <sup>1</sup>...). Ces polluants atmosphériques entrent en contact avec les humains principalement par inhalation directe ou ingestion, tandis que le contact cutané représente une voie d'exposition mineure. La pollution de l'air contribue, dans une large mesure, à la contamination des aliments et de l'eau, ce qui fait de l'ingestion, dans plusieurs cas, la principale voie d'absorption des polluants <sup>2</sup>. Les polluants atmosphériques peuvent causer ou contribuer à une augmentation de maladies graves et présenter un danger pour la santé humaine. Les effets sur la santé humaine peuvent aller de la nausée et de la difficulté à respirer ou de l'irritation de la peau au cancer. De plus, les systèmes principalement affectés sont les systèmes cardiovasculaire et respiratoire <sup>3,4</sup>. Ils comprennent également des malformations congénitales, de graves retards de développement chez les enfants et une activité réduite du système immunitaire, entraînant un certain nombre de maladies <sup>5,6</sup>. Il a été constaté que les molécules polluantes contribuent à l'augmentation de la mortalité <sup>7</sup>. Selon un rapport européen de 2017, la pollution atmosphérique a tué plus de 500 000 personnes en Europe <sup>8</sup>. Plusieurs facteurs peuvent avoir des effets dangereux sur la santé humaine, notamment, la composition des polluants gazeux, des mélanges ou des substances isolées, la dose et la durée de l'exposition ainsi que l'exposition. Pour prévenir ou minimiser les dommages causés par la pollution de l'air intérieur, des méthodes de contrôle appropriées sont nécessaires de toute urgence, capables de détecter et de quantifier rapidement de manière fiable avec une sélectivité et une sensibilité élevée les molécules polluantes. Le contrôle de la pollution de l'air représente une question préoccupante dans le monde, suscitant un énorme intérêt pour la fabrication de capteurs de gaz. Plusieurs recherches sont faites actuellement pour le développement de ces capteurs, en raison de leurs applications répandues dans l'industrie, l'exploration spatiale, les applications médicales, la surveillance de l'environnement, la sécurité et le traitement chimique. Il existe plusieurs critères pour qualifier les systèmes de détection de gaz bons et efficaces : une

sensibilité et une sélectivité élevées, un temps de réponse et un temps de récupération rapides, une faible consommation des analystes, l'indépendance vis-à-vis de la température (fonctionnement à de faibles températures) et la stabilité des performances.

Le principe de détection le plus répandu est l'adsorption et la désorption de molécules de gaz sur les matériaux de détection. Par conséquent, la sensibilité est importante et dépend de l'interface de contact entre les adsorbats et les matériaux. Parmi les matériaux de détection de gaz couramment utilisés, citons les oxydes métalliques nanostructurés ( $\text{SnO}_2$ )<sup>9, 10</sup>, les nanofibres<sup>11, 12</sup>, les polymères conducteurs<sup>13, 14</sup>, les nanomatériaux carbonés<sup>15, 16, 17</sup> et d'autres matériaux poreux structurés (silicium poreux)<sup>18</sup>. L'avancement de la nanotechnologie mène à des recherches scientifiques poussées dans le but de la création des capteurs de gaz très sensibles à faibles coûts et faible consommation. Le rapport surface/volume élevé et la structure des nanomatériaux 1D et 2D tels que les nanotubes de carbone, le graphène et les dichalcogénures de métaux de transition les qualifient comme candidats idéaux pour l'adsorption et le stockage de molécules de gaz<sup>19, 20, 21, 22, 23</sup>.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet impulsion Isite FUTURE "CAPTEUR", qui vise à développer expérimentalement et théoriquement une nouvelle génération de capteur de gaz fiables et sélectifs à base de nanotubes de carbone (NTC) et de graphène fonctionnalisés. Les nanomatériaux de carbone tels que le graphène et les nanotubes figurent parmi les nanomatériaux les plus importants. Ils sont considérés comme des candidats prometteurs dans un large éventail d'applications en science et en ingénierie<sup>24, 25</sup>, de par leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques et remarquables<sup>26, 27, 28, 29, 30</sup>. En raison de leur rapport surface/volume élevé ainsi que de leurs conductivités électriques élevées et de leur faible bruit électrique<sup>31</sup>, ils peuvent être dédiés à des applications de détection environnementale. Dans la littérature, il a été montré que les nanomatériaux de carbone sont sensibles à différentes molécules de gaz<sup>32, 33</sup>. Cependant, ces matériaux présentent des réponses faibles et une faible sélectivité vis-à-vis de la détection des molécules de gaz spécifiques. Pour améliorer leur sensibilité et leur sélectivité à des gaz spécifiques, diverses méthodes ont été étudiées, telle que la fonctionnalisation covalente et non covalente par des espèces chimiques choisies. La fonctionnalisation non covalente par physisorption permet une immobilisation fiable des molécules à la surface des nanomatériaux, tout en préservant leurs propriétés intrinsèques<sup>34</sup>. C'est ce type de fonctionnalisation qui est étudié d'un point de vue théorique dans cette thèse, en collaboration avec les collaborateurs expérimentateurs du projet CAPTEUR

et tout particulièrement Dr. F. Bouanis (LISIS-COSYS, UGE). Un article de vulgarisation a été publié pour situer le contexte de ce projet <sup>35</sup>. Le principe de fonctionnement de ces systèmes repose sur l'extrême sensibilité du complexe greffé sur le nanotube ou le graphène, afin d'améliorer considérablement la sélectivité de ces capteurs. Le but est de développer des dispositifs électroniques de nanomatériaux carbonés fonctionnalisés par différents complexes métalliques. Chaque gaz interagira d'une manière spécifique avec le métal, modifiant de manière spécifique les caractéristiques électriques, agissant ainsi comme une empreinte digitale pour identifier le gaz ciblé. Différents gaz polluants seront testés, comme le NO, NO<sub>2</sub>, CO ou CO<sub>2</sub>, connus pour être des polluants atmosphériques et très nocifs pour la santé.

La détection des polluants atmosphériques et des gaz toxiques notamment le monoxyde de carbone (CO), l'oxyde d'azote (NO), l'ammoniac (NH<sub>3</sub>), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) est un défi très critique à résoudre <sup>36</sup>. Le monoxyde de carbone (CO), issu de la combustion de carburant dans l'air, peut empoisonner le sang en se substituant aux molécules d'oxygène, ce qui le qualifie de très toxique et même mortel en grande quantité <sup>37</sup>. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub> : NO et NO<sub>2</sub>) proviennent des gaz d'échappement des voitures et des processus de combustion. Au cours des dernières années, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère a augmenté avec le trafic et le nombre de bâtiments. Les oxydes d'azote provoquent des irritations pulmonaires, diminuent la fixation des molécules d'oxygène sur les globules rouges, contribuent aux pluies acides et génèrent l'augmentation du taux d'ozone dans la basse atmosphère <sup>38,39</sup>. Le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore, utilisé dans un large champs d'applications, notamment les applications médicales, agricoles, cosmétiques et agro-alimentaires <sup>40</sup>. C'est un gaz très répandu qui peut entraîner des risques graves pour l'homme, tels que l'étouffement et l'inconscience. Plusieurs capteurs alternatifs ont été étudiés pour détecter le CO<sub>2</sub> tels que les capteurs optiques <sup>41, 42</sup>, les capteurs électrochimiques <sup>43</sup>, et les capteurs à base de polymères <sup>44</sup>. Ces systèmes présentent une sensibilité élevée au CO<sub>2</sub> jusqu'à de faibles concentrations (~637 ppm <sup>41</sup>). Cependant, chacun a ses inconvénients et ses limites comme un coût élevé, une forte consommation d'énergie, une température de fonctionnement élevée et la complexité pour certains capteurs <sup>45</sup>. Par conséquent, le développement d'une nouvelle génération de capteurs de gaz hautement sensibles et sélectifs est essentiel, par exemple, pour détecter le CO<sub>2</sub> à température ambiante. De plus, il existe un besoin croissant de développer des capteurs précis et fiables pouvant fonctionner dans des conditions difficiles de pression et de température.

Les propriétés électriques des nanomatériaux, telles que les concentrations et les mobilités des

charges, sont influencées par l'adsorption des molécules sur leurs surfaces. Dans ce contexte, le sujet central de la recherche menée dans cette thèse a été l'étude théorique des phénomènes d'adsorption d'un certain nombre de molécules aromatiques organiques de manière non-covalente sur la surface des nanotubes de carbone et du graphène, pour le développement de nouveaux nano-hybrides, ainsi que, l'étude de l'effet de la modification de la surface par la comparaison des effets électroniques induits par la capture des gaz sur les nanomatériaux vierges et fonctionnalisés. Le principal défi de la modélisation de l'adsorption des molécules sur les surfaces est de trouver les méthodes de structure électronique efficaces capables de capturer de manière fiable les interactions non covalentes (les interactions de van der Waals (vdW)) pour décrire précisément la structure et la stabilité de ces systèmes complexes, tout en étant capable de reproduire correctement les structures électroniques ainsi que les paramètres structuraux des nanotubes de carbone et du graphène.

Les travaux théoriques sont complémentaires des techniques expérimentales. Ils peuvent décrire une concentration trop faible pour être caractérisée, ou étudier un système dans des conditions spécifiques non réalisables expérimentalement. À l'échelle atomique, différentes théories et approximations existent mais le calcul théorique des solides est généralement effectué à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) <sup>46</sup>. Cependant, parmi les problèmes importants pour la modélisation des matériaux semi-conducteur (SWNT) figurent le calcul la structure électronique. En effet, la bande interdite s'avère largement sous-estimée par la DFT. L'utilisation de fonctionnelles hybrides est une alternative. Ces fonctionnelles, par exemple PBE0 <sup>47</sup> et B3LYP <sup>48,49</sup> (voir chapitre 1), incluent <sup>50</sup> un pourcentage de l'approximation de Hartree-Fock (HF) <sup>51,52</sup>, permettant une description plus précise des propriétés électroniques du système.

Cette thèse est composée de cinq chapitres et elle est organisée de la façon suivante. Dans le premier chapitre, le contexte théorique des différents concepts, approximations et méthodes utilisés tout au long de ce travail seront abordés. Le deuxième chapitre a pour but de présenter les nanotubes de carbone et le graphène : l'historique de leurs découvertes, leurs structures cristallographiques et électroniques, leurs propriétés ainsi que les méthodes de synthèse les plus courantes et leurs applications potentielles. Le troisième chapitre de cette thèse est dédié à la mise en place d'une méthodologie théorique appliquée à un système test comportant peu d'atomes au niveau de la molécule fonctionnalisante. La molécule d'imidazole ayant une interaction forte avec le CO<sub>2</sub> <sup>53</sup>, les systèmes SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub>, SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> et graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> ont donc été choisis comme des prototypes simples

de capteurs du CO<sub>2</sub>. Le quatrième chapitre présentera des résultats expérimentaux obtenus pour la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone et du graphène par une porphyrine de cobalt (Por-Co). La synthèse de ces nanomatériaux ainsi que l'application des méthodes de caractérisation sont discutées. Enfin, le cinquième chapitre concerne l'étude théorique de la physisorption d'une série de métallophthalocyanines et des métalloporphyrines sur le SWNT(8,0) et le graphène pour améliorer la détection des gaz CO et NO. Les résultats des fonctionnalisations sont comparés à ceux du chapitre 4.



# Chapitre 1

## Méthodes théoriques

Les propriétés physiques de la matière sont reliées au comportement des électrons autour des noyaux. La difficulté dans l'étude de l'état solide théoriquement est le développement de méthodes appropriées pour résoudre l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons, qui s'avère impossible à résoudre rigoureusement pour les systèmes poly-électroniques. Pour cela, des approximations doivent être introduites<sup>54</sup>. La méthode Hartree-Fock (HF) fournit une solution approximative au problème mais elle n'est pas considérée comme la mieux adaptée pour les systèmes étendus. Actuellement, la méthode la plus utilisée pour ce genre de problème est la méthode de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce chapitre, les différentes méthodes et procédures utilisées dans cette thèse sont décrites. L'équation de Schrödinger et l'approximation dite de « Born-Oppenheimer » sont présentées, suivies des différentes méthodes de calculs de la structure électronique : tout d'abord, la théorie de HF, puis la DFT. Les corrections de van der Waals (DFT-D3), les bases atomiques et l'erreur de superposition des bases (BSSE) sont également brièvement décrites. D'autre part, ce chapitre inclut également la présentation des concepts théoriques relatifs à l'étude des systèmes périodiques et de leurs propriétés électroniques.

### 1. Equation de Schrödinger

Afin de comprendre et d'obtenir les propriétés d'un ensemble d'atomes, il est nécessaire de trouver des solutions à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'équation de Schrödinger<sup>55</sup> d'un système chimique constitué d'un ensemble de particules s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq 1.1}$$

$\Psi$  est une fonction d'onde qui représente la fonction des coordonnées des noyaux et des électrons du système,  $E$  est l'énergie totale du système et  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système.

La fonction d'onde  $\Psi$  contient toute l'information que l'on peut avoir sur le système, elle peut s'obtenir en résolvant l'Eq 1.1. La résolution de cette équation permet d'obtenir les propriétés du système telles que la géométrie du système, les spectres électroniques et la répartition des charges atomiques (fonctions descriptives de la réactivité), etc... La résolution exacte de cette équation pour les systèmes moléculaires n'est pas possible et nécessite l'utilisation d'un certain

nombre d'approximations.

De manière générale, un système peut être décrit en fonction de la position des particules qu'il contient et de leurs interactions. Considérons les noyaux A et B avec leurs masses et charges,  $M_A$ ,  $M_B$  et  $Z_A$ ,  $Z_B$ , respectivement, et les électrons  $i$  et  $j$  avec la masse  $m_e$  et la charge  $e$ . L'opérateur hamiltonien est généré en fonction de l'opérateur d'énergie cinétique des électrons  $\widehat{T}_e$ , de l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux  $\widehat{T}_N$ , des opérateurs d'énergie de répulsion noyau-noyau  $\widehat{V}_{NN}$ , électron-électron  $\widehat{V}_{ee}$  et de l'opérateur d'énergie d'attraction noyau-électron  $\widehat{V}_{Ne}$ . Les opérateurs laplaciens  $\nabla_i^2$  et  $\nabla_A^2$  représentent une dérivation par rapport à la coordonnée de l'électron  $i$  et la coordonnée du noyau  $A$ . En utilisant les unités atomiques ( $m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ), l'opérateur hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_N + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{NN} \quad \text{Eq 1.2}$$

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \left( \sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} \right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Eq 1.3}$$

$R_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $R_{AB}$  sont les distances noyau-électron, électron-électron et noyau-noyau.

## 2. Approximation de Born-Oppenheimer

Afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger qui est en général irrésolvable analytiquement, l'introduction de plusieurs approximations s'avère obligatoire. Parmi celles-ci, l'approximation de Born-Oppenheimer tient son nom de Max Born et de Robert Oppenheimer qui l'ont proposée en 1927<sup>56</sup>. Cette approximation consiste à découpler les mouvements électroniques et nucléaires. Elle est basée sur le rapport de masse entre le proton et l'électron, la masse du noyau étant environ 1836 fois plus grande que celle de l'électron. Les mouvements électroniques sont donc beaucoup plus rapides que ceux des noyaux. Par conséquent, les électrons s'adaptent quasi-instantanément à tout changement de la position des noyaux<sup>57</sup>. La fonction d'onde peut se décomposer sous la forme :

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, \mathbf{R}) \cdot \Phi(R) \quad \text{Eq 1.4}$$

$r$  et  $R$  représentent les positions des électrons et des noyaux,  $\Psi_e(r, \mathbf{R})$  est la fonction d'onde électronique qui dépend de la position des noyaux fixée,  $\mathbf{R}$ , et  $\Phi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire. Cette décomposition revient à résoudre deux équations, la première pour les noyaux et la deuxième pour les électrons. En effet, du point de vue des électrons, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et on peut supposer que la répulsion coulombienne entre les noyaux est constante. En considérant que le comportement des électrons n'est pas influencé par

les petits déplacements des noyaux, l'hamiltonien non-relativiste indépendant du temps peut être simplifié (voir Eq 1.5) en se limitant seulement aux termes électroniques :

$$\widehat{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + cst \quad Eq 1.5$$

L'équation de Schrödinger électronique est donc de la forme :

$$\widehat{H}_e \Psi_e(r, \mathbf{R}) = E_e \Psi_e(r, \mathbf{R}) \quad Eq 1.6$$

Dans un système à  $N$  électrons, il est difficile de trouver les fonctions propres de l'hamiltonien électronique à cause du terme d'interaction électron-électron. Pour cela, nous utilisons des approches avec des approximations afin de trouver l'état fondamental électronique. Selon le principe variationnel, l'énergie exacte de l'état fondamental est le minimum de la valeur moyenne de l'énergie calculée pour un état quantique quelconque  $|\Psi_e\rangle$ . Ce minimum est atteint lorsque  $\Psi_e$  est égal à l'état fondamental  $|\Psi_{e,0}\rangle$ .

$$\langle \Psi_e | \widehat{H}_e | \Psi_e \rangle \geq E_0 \quad Eq 1.7$$

La fonction d'onde doit respecter la condition de normalisation  $\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = 1$ .

### 3. La méthode Hartree Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock<sup>52</sup> est une méthode qui propose une solution variationnelle de l'équation de Schrödinger électronique, en utilisant des fonctions d'onde basées sur l'utilisation d'un déterminant de Slater généralisé par Hartree et Fock. Les équations HF sont des équations de Schrödinger qui décrivent le déplacement d'un électron dans un champs moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Afin de décrire complètement la distribution des électrons, une fonction de spin doit être introduite dans la fonction d'onde électronique.

Il est possible de simplifier l'hamiltonien  $H_e$ ,

$$\widehat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad Eq 1.8$$

avec  $\hat{h}(i)$  l'opérateur mono-électronique :

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad Eq 1.9$$

en l'écrivant sous forme de somme de  $n$  opérateurs mono-électroniques de Fock :

$$\widehat{H}_e \simeq \sum \hat{F}(i) \quad et \quad \hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)) \quad Eq 1.10$$

avec  $\hat{F}(i)$  l'opérateur de Fock. Les fonctions propres de  $F$  sont les spin-orbitales  $\Phi_i$  du système.

$\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$  sont les opérateurs de Coulomb et d'échange. L'application de ces opérateurs sur une

spin-orbitale moléculaire détermine les intégrales coulombiennes  $J_{ij}$  et d'échange  $K_{ij}$ .

$$\hat{J}_j |\Phi_i(2)\rangle = \left\langle \Phi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_j(1) \right\rangle |\Phi_i(2)\rangle \text{ et } \hat{K}_j |\Phi_i(2)\rangle = \left\langle \Phi_j(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1) \right\rangle |\Phi_j(2)\rangle \quad \text{Eq 1.11}$$

Les intégrales biélectroniques sont :

$$J_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(1)\Phi_j(2) \right\rangle \text{ et } K_{ij} = \left\langle \Phi_i(1)\Phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_i(2)\Phi_j(1) \right\rangle \quad \text{Eq 1.12}$$

Les intégrales coulombiennes  $J_{ij}$  représentent la répulsion coulombienne entre deux électrons d'orbitales différentes, et les intégrales d'échange  $K_{ij}$  proviennent de la condition d'antisymétrisation dans l'échange de deux électrons.

De par leur nature indiscernable et étant considérés comme des particules non-interagissant directement, la fonction d'onde de  $N$  électrons peut être décrite sous la forme d'un déterminant de Slater<sup>58</sup>. Ce dernier est un produit antisymétrisé de  $N$  spin-orbitales  $\phi_i$ , ce qui satisfait le principe de Pauli<sup>59</sup> pour un système de fermions. Pour un système à  $N$  électrons, ce déterminant s'écrit sous la forme :

$$\Psi_e(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(1) & \dots & \Phi_N(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \dots & \Phi_N(N) \end{bmatrix} \quad \text{Eq 1.13}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est le facteur de normalisation et  $\phi_i$  est une spin-orbitales définie par :  $\Phi_i = \phi_i \chi_s$ , avec  $\phi_i$  une orbitale d'espace et  $\chi_s$  une fonction de spin  $s$  de l'électron  $i$ .

D'après l'équation de Schrödinger (3), l'énergie électronique s'écrit comme suit :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad \text{Eq 1.14}$$

L'énergie Hartree-Fock totale s'écrit :

$$E_e = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{Eq 1.15}$$

Cette énergie est toujours supérieure à celle de la solution exacte puisque le système réel adopte la fonction d'énergie minimale. Selon le principe de variation, il faut minimiser l'énergie et modifier les spin-orbitales en imposant la contrainte d'orthonormalisation pour trouver l'énergie de Hartree-Fock.

$$\delta E_e - \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ij} [\delta \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle] = 0 \quad \text{Eq 1.16}$$

avec  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^*$  des multiplicateurs de Lagrange.

Les coefficients de Lagrange sont hermitiques, et l'équation (Eq 1.16) peut être modifiée pour

donner les équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}(i)\Phi_i = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \Phi_j(i) \quad \text{Eq 1.17}$$

Pour pouvoir résoudre cette équation et connaître les solutions  $\Phi_i$ , une transformation unitaire permet de diagonaliser la matrice  $\epsilon_{ij}$  en  $\epsilon_i$ , l'opérateur de Fock étant invariant par rapport à une transformation unitaire. Cette approche permet également d'éliminer le spin des équations aux valeurs propres, les fonctions propres de l'opérateur de Fock deviennent des fonctions d'espaces, on obtient donc :

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad \text{Eq 1.18}$$

Les orbitales  $\phi_i$  sont appelées orbitales canoniques. Nous pouvons exprimer l'opérateur de Fock ainsi :

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^N (2\hat{f}_j - \hat{K}_j) \quad \text{Eq 1.19}$$

Pour résoudre ces équations, l'approximation introduite par Roothan<sup>60</sup> consistant à considérer que les orbitales moléculaires ou d'un solide  $\phi_i$  sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $\varphi_r$  (LCAO) est utilisée.

$$\phi_i = \sum_r C_{ri}\varphi_r \quad \text{Eq 1.20}$$

les  $C_{ri}$  étant les coefficients de la combinaison linéaire. L'utilisation d'une base d'orbitales complète mène à un développement exact, mais pratiquement cela n'est jamais possible. Il faut donc utiliser une base assez grande pour avoir un développement suffisant. (Voir la section des orbitales atomiques).

Les orbitales moléculaires contenant des électrons sont dites « occupées » et celles vacantes « virtuelles ». En introduisant cette base d'orbitales atomiques dans l'équation HF, nous obtenons :

$$\sum_{r=1}^N F_{sr} C_{ri} = \epsilon_i \sum_{r=1}^N S_{sr} C_{ri} \quad \text{Eq 1.21}$$

où  $\epsilon_i$  sont les énergies des orbitales moléculaires,  $S_{sr}$  est la matrice symétrique de recouvrement des orbitales atomiques et  $F_{sr}$  est la matrice de Fock. En appliquant le principe variationnel, les équations dites de Roothan et Hall sont obtenues<sup>60, 61</sup> :

$$\forall i \in [1, n] \quad \sum_{r=1}^N (F_{sr} - \epsilon_i S_{sr}) C_{ri} = 0 \quad \text{Eq 1.22}$$

$n$  représente le nombre de fonctions de base, et  $\epsilon_i$  est l'énergie orbitalaire, avec :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad \text{Eq 1.23}$$

$$F_{sr} = \langle \varphi_r | \hat{h} + \sum_j^N (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \varphi_s \rangle \quad \text{Eq 1.24}$$

$$F_{sr} = H_{rs} + \sum_j^N \sum_{\lambda\sigma} C_{\lambda j} C_{\sigma j} [2(rs|\lambda\sigma) - (r\sigma|\lambda s)] \quad \text{Eq 1.25}$$

$$F_{sr} = H_{rs} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(rs|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(r\sigma|\lambda s)] \quad \text{Eq 1.26}$$

$$F_{sr} = H_{rs} + G_{rs} \quad \text{Eq 1.27}$$

$P$  représente la matrice densité, elle est définie comme :

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_j^N C_{\lambda j} C_{\sigma j} \quad \text{Eq 1.28}$$

L'Eq (1.22) est non-linéaire et sa résolution numérique nécessite l'application d'une approche itérative auto cohérente. Cette méthode consiste à considérer une matrice  $C$  initiale et en obtenir une nouvelle par la résolution des équations sous forme matricielle. L'opération est reconduite jusqu'à convergence. Avant l'utilisation de cette approche, une reformulation matricielle de ces équations est donc faite pour obtenir une équation matricielle de type :

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{Eq 1.29}$$

$\varepsilon$  désigne la matrice diagonale des énergies orbitales  $\varepsilon_i$ ,  $S$  est la matrice de recouvrement et  $F$  représente la matrice de Fock. Cette reformulation matricielle est transformée comme suit :

$$F'C' = \varepsilon C' \quad \text{Eq 1.30}$$

Nous utilisons une matrice de transformation  $X$  qui permet d'obtenir un ensemble de fonctions de base orthonormales avec  $C = XC'$  et  $F' = X^\dagger FX$ . Elle s'obtient selon l'équation suivante :

$$X^\dagger SX = I \quad \text{Eq 1.31}$$

$I$  est la matrice identité et  $X^\dagger$  est la matrice adjointe de  $X$ . La diagonalisation de la matrice  $F'$  permet d'obtenir  $C'$  et  $\varepsilon$ .

La résolution de l'équation (Eq 1.30) s'effectue par le processus itératif auto cohérent 'self consistent Field' (SCF), ayant pour objectif l'optimisation des coefficients de la matrice  $C$  minimisant la valeur approchée de l'énergie de Hartree-Fock. L'opérateur de Fock est mis à jour à chaque itération, à partir d'un jeu arbitraire de coefficients pour la combinaison linéaire des orbitales. Le calcul est donc considéré comme terminé lorsque la convergence de l'énergie est atteinte. Il existe deux méthodes différentes pour la résolution de l'équation de Hartree-Fock selon le système étudié. Si le système possède un nombre pair d'électron, ce qui veut dire que tous les électrons de ce système sont appariés, le formalisme RHF (Restricted Hartree-Fock) est donc utilisé à l'aide les équations de Roothan-Hall présentées ci-dessus. Cependant, si le système étudié contient un ou plusieurs électrons non appariés, c'est alors le formalisme UHF

(Unrestricted open-shell Hartree-Fock) qui peut être employé à l'aide des équations de Berthier-Pople-Nesbert. Ces deux formalismes sont les plus utilisés. Cependant pour les systèmes à couches ouvertes, la contrainte d'avoir les mêmes orbitales spatiales pour les mêmes spins a une conséquence importante. Contrairement au déterminant de Slater UHF qui souffre de la contamination de spin, il existe le formalisme ROHF où le déterminant Slater est une fonction propre de l'opérateur  $\hat{S}^2$ . Dans cette thèse seulement les méthodes RHF et UHF ont été utilisés pour modéliser nos systèmes <sup>62</sup>.

#### 4. Corrélation électronique :

Les électrons interagissent tous entre eux, ce qui mène à parler de corrélation électronique. La méthode Hartree-Fock souffre d'un inconvénient majeur, qui est la négligence d'une partie de cette corrélation électronique qui ne représente qu'environ 1% de l'énergie exacte du système. Il est nécessaire d'en tenir compte pour décrire un système chimique précisément. La méthode UHF ne considère pas tous les électrons appariés, elle utilise des fonctions spatiales différentes pour les fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Comme indiqué ci-dessous, cette approche peut provoquer des soucis dans les calculs de la fonction d'onde. De plus, l'énergie de la corrélation électronique est traitée d'une manière moyennée car deux électrons de spins différents peuvent occuper la même position.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad Eq 1.32$$

La fonction d'onde HF n'est donc pas suffisante pour décrire un système chimique, notamment les faibles interactions de type van der Waals (vdW), qui représentent une tâche particulièrement difficile dans la modélisation des molécules et des matériaux. Les forces vdW résultent de l'interaction des fluctuations de la mécanique quantique dans la densité de charge électronique. La méthode HF est considérée comme une bonne référence pour l'élaboration des méthodes qui permettent d'accéder à l'énergie de corrélation, en rajoutant des degrés de libertés supplémentaires à la fonction d'onde. Pour tenir compte de la corrélation électronique autrement, la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de réduire les degrés de liberté sans pour autant modifier l'hamiltonien de départ. La densité électronique est utilisée comme variable à la place de la fonction d'onde. La DFT est considérée comme la méthode standard des calculs de structure électronique qui permet d'aboutir aux propriétés des molécules et des solides à l'échelle atomique. Les calculs DFT sur de grands systèmes sont peu coûteux, ce explique son large spectre d'application à la physique de la matière condensée.

## 5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une alternative pour calculer la corrélation électronique est donc la théorie DFT, qui est une méthode de champs moyen. Dans la méthode HF, l'énergie est décrite comme une fonctionnelle d'une fonction d'onde à  $N$  électrons dans un espace à  $3N$  dimensions. Dans la méthode DFT, l'énergie est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  dans un espace  $\mathbb{R}^3$ . L'idée que toutes les propriétés d'un système peuvent être exprimées en termes de la densité électronique  $\rho(r)$  a été suggérée par Thomas-Fermi<sup>63,64</sup>. L'utilisation de la densité mène à des résolutions plus simples que si la fonction d'onde est utilisée, car le nombre de degrés de liberté est réduit de  $3N$  aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à 3 dimensions indépendamment de la taille du système. La densité d'un système à  $N$  électrons est définie par :

$$\rho(r) = N \int \dots \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi_e(x_1, x_2, \dots, x_N) d\sigma dx_2 \dots dx_N \quad \text{Eq 1.33}$$

$\Psi_e$  est la fonction d'onde électronique et  $\rho(r)$  représente la probabilité de trouver un électron de spin donné dans la position  $r$  dans un volume  $dr$ , où  $x_i = \{r_i, \sigma_i\}$  regroupe les coordonnées d'espace et de spin de l'électron  $i$ .

### 5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn<sup>46</sup> ont établi un théorème soutenant d'un point de vue mathématique les idées de Thomas et de Fermi. Une unique densité électronique  $\rho(r)$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(r)$  donné de l'Hamiltonien, permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. La densité électronique  $\rho(r)$  est liée au nombre d'électrons  $N$  du système.

$$\int \rho(r) dr = N \quad \text{Eq 1.34}$$

La connaissance de la densité électronique  $\rho(r)$  d'un système permet d'avoir accès au potentiel externe, à l'Hamiltonien puis à l'énergie. Cette énergie peut être divisée en trois parties : l'énergie cinétique  $T[\rho]$ , l'énergie provenant de l'interaction entre les noyaux et les électrons  $V_{Ne}[\rho]$ , et l'énergie provenant de l'interaction entre les électrons  $V_{ee}[\rho]$ .

Le terme de répulsion électron-électron est séparé en deux termes : le terme de coulomb  $J[\rho(r)]$  et le terme d'échange  $K[\rho(r)]$ .

La méthode DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

- Premier théorème : la densité électronique d'un système permet de déterminer, à une constante près, le potentiel externe. L'énergie totale d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  pour un potentiel externe

$V_{ext}(r)$  donné.

$$E = E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad Eq 1.35$$

Le terme  $F_{HK}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle universelle de la densité de Hohenberg et Kohn, il est indépendant du potentiel externe  $V_{ext}(r)$  agissant sur chaque électron.

$$V_{ext}(r) = -\sum_{\mu} \frac{Z_{\mu} e^2}{|r-R_{\mu}|} \quad Eq 1.36$$

- Deuxième théorème : en relation avec le principe variationnel. L'énergie totale  $E[\rho(r)]$  d'un système d'électrons soumis à un potentiel  $V_{ext}(r)$  externe, est minimisée avec la densité de charge de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] = E[\rho_0(r)] \quad Eq 1.37$$

Selon ces deux formalismes, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à  $N$  électrons en DFT consiste à rechercher la densité électronique  $\rho_0(r)$  pour laquelle l'énergie du système est la plus basse :

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0 \quad Eq 1.38$$

Dans cette thèse, les calculs effectués sont basés sur la DFT appliquée à l'état fondamental, en utilisant le formalisme développé par Kohn et Sham que nous présentons dans la section suivante.

## 5.2. Equations de Kohn-Sham

L'idée de Kohn et de Sham<sup>65</sup> est de considérer un système fictif de  $N$  électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif fictif  $\zeta_{eff}$  de sorte que ce système ait exactement la même densité que le système réel. Le problème est de résoudre un ensemble d'équations de Kohn-Sham à une particule afin de trouver la densité de l'état fondamental  $\rho(r)$ .

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2, \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad Eq 1.39$$

L'énergie fondamentale s'écrit :

$$E = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad Eq 1.40$$

$T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $E_H[\rho(r)]$  est l'énergie de Hartree due aux interactions électrostatiques et  $E_{xc}[\rho(r)]$  est appelée l'énergie d'échange-corrélation, elle inclut les termes d'énergie inconnus, avec :

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad \text{et} \quad E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{Eq 1.41}$$

La minimisation de l'énergie par rapport à  $\psi_i$  donne les équations de Kohn-Sham :

$$\widehat{f}^{KS} \psi_i(r) = [-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \zeta_{eff}(r)] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{Eq 1.42}$$

où  $\widehat{f}^{KS}$  est l'opérateur de Kohn-Sham.

L'Eq 1.42 a la même forme qu'une équation de Schrödinger et sa résolution donne les orbitales  $\psi_i$  et les valeurs propres  $\varepsilon_i$  de Kohn-Sham.

Le potentiel effectif est la somme de :

$$\zeta_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad \text{Eq 1.43}$$

avec :

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{et} \quad V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{Eq 1.44}$$

L'énergie peut prendre une forme alternative en utilisant les valeurs propres de Kohn-Sham.

$$E = \sum_i \varepsilon_i - E_H[\rho(r)] - \int \rho(r) V_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{Eq 1.45}$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues à l'aide de la procédure itérative du champ auto-cohérent jusqu'à l'obtention d'un minimum d'énergie. La formulation approximée de l'énergie d'échange corrélation  $E_{xc}[\rho(r)]$  n'est pas connue, cette énergie ne représente qu'une petite partie de l'énergie totale, incluant la majorité de l'information sur les interactions. De ce fait, des fonctionnelles approchées ont été développées pour décrire le terme  $V_{xc}(r)$ . Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation que nous allons expliciter brièvement ci-dessous.

### 5.3. Approximation de la densité locale (LDA)

La méthode LDA<sup>66</sup> fait partie de la première génération de fonctionnelles et elle est considérée comme la fonctionnelle la plus simple. Elle suppose que le gaz d'électrons est uniforme à travers tout le système, et que la densité est équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène. L'énergie d'échange corrélation s'écrit donc sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad \text{Eq 1.46}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  est l'énergie d'échange corrélation d'un électron du gaz homogène de densité  $\rho$ . Elle est calculée en utilisant les techniques de Monte Carlo quantique et elle peut être mise sous une forme analytique<sup>67</sup>. Le potentiel d'échange corrélation s'écrit :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(r))}{d\rho(r)} \quad \text{Eq 1.47}$$

Il existe d'autres formes pour  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  <sup>68</sup>. Toutes ces fonctionnelles donnent des résultats proches. Dans l'étude des systèmes où la densité est très éloignée de l'uniformité, cette fonctionnelle n'est pas adaptée, donc il faut passer à d'autres types de fonctionnelles.

#### 5.4. Approximation de gradient généralisé (GGA)

Cette approximation <sup>69</sup> est venue corriger les résultats obtenus avec la LDA. Comme son nom l'indique, la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique et de son gradient, c'est une méthode semi-locale. Cette catégorie de fonctionnelles tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, ce qui améliore considérablement la précision des calculs de plusieurs propriétés, notamment : l'énergie, les longueurs de liaisons et les paramètres de maille, par rapport à ceux obtenus avec LDA.

L'énergie d'échange-corrélation de cette fonctionnelle (GGA) s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad \text{Eq 1.48}$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  est le même terme utilisé dans la fonctionnelle précédente et  $F_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r))$  est le facteur d'amélioration. Il peut avoir différentes formes en fonction du type de GGA utilisé <sup>70, 71</sup>. Cette approximation permet une meilleure description des systèmes non uniformes. Cependant, les interactions à longue portée de type van der Waals sont mal décrites par cette méthode quasi-locale. Dans cette thèse la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) <sup>72</sup> est utilisée lorsque la GGA est employée. Les principes de la mécanique quantique sont considérés pour la construction de cette fonctionnelle. A côté de la GGA, les approches appelées fonctionnelles hybrides sont aussi utilisées dans cette thèse.

#### 5.5. Fonctionnelles hybrides

Afin de corriger les inconvénients des méthodes HF et DFT, des approches hybrides ont ainsi été introduites <sup>50</sup>. Elles sont actuellement les plus utilisées par les chimistes. Dans cette catégorie, les fonctionnelles hybrides sont une combinaison de termes d'échange et de corrélation HF, LDA, et GGA et contiennent des paramètres empiriques qui peuvent être déterminés à partir de données expérimentales. Ces fonctionnelles hybrides sont un moyen pragmatique d'améliorer les valeurs des gaps (bandes interdites) des semi-conducteurs et d'éviter le coût de calcul de méthodes plus sophistiquées. Le potentiel d'échange-corrélation non local de ces fonctionnelles hybrides peut être vu comme l'auto-énergie d'échange-

corrélation à plusieurs électrons dans l'approximation  $GW^1$  <sup>73</sup>. Comme les termes DFT, semi-locaux, de la fonctionnelle hybride sont à courte portée, les interactions à longue portée sont entièrement couvertes par l'échange exact non local, HF. De plus, la combinaison de l'échange et la corrélation obtenus dans la GGA conduit à un degré de précision supplémentaire. Ces fonctionnelles donnent aussi de bons résultats pour les énergies d'ionisation et de liaisons ainsi que pour les affinités électroniques <sup>74</sup>.

Pour l'étude des matériaux semi-conducteur, la fonctionnelle PBE0 a été adoptée dans le cadre de cette thèse, qui a été proposée par Adamo et Barone <sup>47</sup>. L'énergie d'échange corrélation est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de HF et GGA, avec 25% de l'énergie d'échange exacte HF combinée à l'énergie d'échange PBE :

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad Eq\ 1.49$$

Le rapport d'échange  $\alpha$  n'est pas empirique, il est basé sur le modèle de Perdew et al <sup>75</sup>,  $\alpha = \frac{1}{4}$ . PBE0 a été choisie car l'inclusion du terme d'échange HF compense l'erreur due aux occupations fractionnaires des orbitales par les électrons <sup>76</sup>. Cette fonctionnelle est connue pour surestimer la bande interdite des matériaux métalliques ou présentant une petite bande interdite (comme le graphène) et légèrement sous-estimer la bande interdite des matériaux semi-conducteurs avec une large bande interdite (comme le SWNT(8,0)) <sup>77</sup>. La valeur de la bande interdite du SWNT (8,0) obtenue à l'aide de cette fonctionnelle est la plus précise par rapport à la valeur expérimentale, voir le chapitre 3.

## 6. Bases atomiques

Les orbitales moléculaires sont représentées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans le cadre de l'approximation LCAO (voir ci-dessus) afin de représenter la fonction d'onde ou la densité électronique. Les orbitales atomiques sont représentées et décrites en utilisant des fonctions de base. La fiabilité des résultats dépend fortement de la méthode appliquée ainsi que de la base choisie pour décrire la fonction d'onde du système étudié. Dans une molécule, seuls les électrons de valence participent à la liaison moléculaire. Les fonctions localisées gaussiennes ont été utilisées pour tous les systèmes dans cette thèse en utilisant les deux codes de calculs GAUSSIAN16 <sup>78</sup> et CRYSTAL17 <sup>79</sup>.

Historiquement, les premières fonctions de base qui ont été proposées sont les orbitales de type

---

<sup>1</sup> C'est une méthode alternative proposée par Lars Hedin en 1965, afin d'obtenir l'énergie d'un système en utilisant le modèle de quasi-particules pour maintenir un système avec des particules indépendantes.

Slater (STO) <sup>80</sup> :

$$\varphi_{slater} = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad Eq 1.50$$

$N$  est un facteur de normalisation,  $Y_{lm}$  est l'harmonique sphérique dépendant des nombres quantiques  $l$  et  $m$ ,  $r$  représente la distance électron-noyau,  $\zeta$  est une constante liée à la charge effective de l'atome.

Ces fonctions présentent des difficultés mathématiques pour le calcul des intégrales (cf. méthode HF). Pour simplifier ces calculs d'intégrales et diminuer l'effort de calcul, les fonctions gaussiennes (GTO) ont été introduites. Ce sont les plus utilisées actuellement <sup>81</sup>.

$$\varphi_{gaussian} = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \quad Eq 1.51$$

Plusieurs développements ont été faits pour améliorer ces fonctions. Pour leurs optimisations, une séparation de l'espace en trois zones a été considérée : la zone interne, la zone de valence (considérée comme la plus sensible) et la zone diffuse.

Pour leurs utilisations sous forme de combinaisons linéaires (Eq 1.20), la description est d'autant meilleure que le nombre de fonctions gaussiennes est important. Cependant, cela engendre un temps de calcul plus long. Pour bien décrire les orbitales atomiques, le nombre de fonctions gaussiennes peut être important afin d'avoir une démultiplication de la couche de valence, donnant des bases appelées multiples zêta de valence.

Il existe plusieurs combinaisons possibles. Par exemple, la base 6-31G est une base triple zêta (3 combinaisons linéaires pour décrire chaque orbitale de la couche de valence), où 6 représente le nombre de fonctions gaussiennes utilisées pour décrire chaque orbitale de cœur. Chaque orbitale de valence est décrite par 2 combinaisons linéaires. 3 représente le nombre de fonctions gaussiennes qui composent la première combinaison et 1 est le nombre de fonctions gaussiennes dans la deuxième combinaison.

Pour bien simuler la déformation et la polarisation subies par les orbitales atomiques pour former les molécules, il est nécessaire de rajouter des fonctions dites de polarisation « \* ». Ces fonctions aident à bien décrire les effets de la corrélation et les effets à longue distance tel que les interactions de type van der Waals. La base 6-31G\*\* inclut des fonctions de polarisation supplémentaires, une orbitale  $p$  pour les atomes d'hydrogène et une orbitale  $d$  pour les autres atomes.

Il existe d'autres types de bases. Nous citons les bases notées pob-TZVP <sup>82</sup> qui ont été utilisées pour une partie des calculs dans le cadre de cette thèse. Les TZVP sont des bases triple-zêta de

valence (TZV)<sup>83</sup> augmentées d'une fonction de polarisation (P), elles offrent un bon compromis entre la précision et la performance pour les molécules. Les bases def2-TZVP développées par le groupe Ahlrichs<sup>84</sup>, ont été utilisées pour construire la base pob-TZVP. Elles sont d'un bon niveau pour les calculs des systèmes à l'état solide.

Tous les calculs des solides effectués au cours de cette thèse ont été effectués avec le code CRYSTAL17<sup>79</sup>. Les calculs de la structure électronique dans les solides considèrent la périodicité de ces systèmes, les détails se trouvent dans la section 9.

## 7. Erreur de superposition des bases (BSSE)

Pour un système à deux fragments A et B, l'énergie de liaison est donnée par :

$$E_{binding} = E_{AB}^{ab} - (E_A^a + E_B^b) \quad Eq\ 1.52$$

où  $E_{AB}^{ab}$  est l'énergie du complexe AB à sa géométrie d'équilibre en utilisant la base totale du complexe notée *ab*.  $E_A^a$  et  $E_B^b$  sont les énergies isolées des fragments A et B à leurs géométries d'équilibre en utilisant la base des fragments a et b, respectivement.

L'utilisation de la base des fragments indépendamment engendre une erreur dans les calculs de l'énergie de liaison du complexe, car la description des deux fragments est améliorée dans le complexe. En effet la base des fragments dépend géométriquement de la base du complexe. Cependant, lors du calcul de l'énergie des fragments la base d'orbitales atomiques n'est pas la même que pour le complexe. Dans le complexe, la base est plus grande que dans les fragments. C'est une erreur qui s'appelle erreur de superposition des bases (BSSE). Pour y remédier, une méthode de contreponds (CP) a été proposée par Boys et Bernardi<sup>85</sup>.

L'erreur de superposition des bases (BSSE) est calculée comme suit :

$$E_{CP} = E_{A^*}^{ab} + E_{B^*}^{ab} - (E_{A^*}^a + E_{B^*}^b) \quad Eq\ 1.53$$

$E_{A^*}^{ab}$  est l'énergie du fragment A à sa géométrie d'équilibre dans le complexe AB en utilisant la base du complexe *ab* et le fragment B est considéré comme fantôme (ghost) (idem pour le fragment B).  $E_{A^*}^a$  est l'énergie du fragment A à sa géométrie d'équilibre dans le complexe AB (idem pour B) en utilisant la base *a*.

L'énergie de liaison corrigée  $E_{binding,wd}^{CP}$ , en prenant compte de la distorsion géométrique s'écrit :

$$E_{binding,wd}^{CP} = E_{binding} - E_{CP} = E_{AB}^{ab} - (E_A^a + E_B^b) - (E_{A^*}^{ab} + E_{B^*}^{ab}) + (E_{A^*}^a + E_{B^*}^b) \quad Eq 1.54$$

Si la distorsion géométrique après l'adsorption est négligeable, cette énergie peut s'écrire :

$$E_{binding,wod}^{CP} = E_{AB}^{ab} - (E_{A^*}^{ab} + E_{B^*}^{ab}) \quad Eq 1.55$$

$E_{binding,wod}^{CP}$  représente l'énergie de liaison sans tenir compte de la distorsion géométrique.

## 8. Les forces d'interactions

Dans le contexte de cette thèse, les forces d'interaction jouent un rôle important sur les processus d'adsorption des molécules à la surface des nanomatériaux ainsi que sur la captation des molécules de gaz. Les propriétés d'interface sont le résultat d'une contribution complexe de liaisons covalentes, d'interactions non covalentes et de transfert de charge, etc..., ce qui conduit à des applications prometteuses. En effet, ces systèmes finaux présentent des propriétés électroniques différentes des composants isolés. Par conséquent, contrôler et manipuler les fonctionnalités de l'interaction moléculaire à l'interface des matériaux représente un défi à la fois théorique et expérimental.

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi de fonctionnaliser les nanomatériaux via des interactions non covalentes. Ces interactions se retrouvent dans tous les types de matériaux qui subissent des forces attractives et/ou répulsives entre eux <sup>86</sup>. Ces interactions sont présentes dans de nombreux systèmes naturels et synthétiques de reconnaissance ou de détection. Les interactions non covalentes impliquant des cycles aromatiques jouent un rôle déterminant en chimie et en biologie <sup>87</sup>, en particulier dans les modifications de la surface de matériaux. Il a été démontré précédemment que divers types d'interactions non covalentes entrent en jeu lors de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone et du graphène. Il s'agit en particulier des interactions d'empilement  $\pi$  <sup>88</sup>, des liaisons hydrogène (liaisons H) <sup>89</sup>, des interactions électrostatiques <sup>90</sup>, des interactions faibles de van der Waals <sup>91</sup>. Ces interactions seront brièvement décrites dans cette partie ainsi que les fonctionnelles (DFT-D3) incluses dans nos calculs.

### 8.1. Interaction électrostatique

Cette interaction classique s'établit entre des charges spécifiques (mono-pôles) ou entre des distributions de charges statiques de deux molécules (multi-pôles). Elle peut être attractive ou répulsive. La détermination de l'énergie de cette interaction se fait à partir de la distribution de charge des molécules libres et non de la répartition de charge modifiée par les interactions. Pour

un système chimique, l'ensemble des interactions entre les charges  $q_i$  et  $q_j$  localisées sur les atomes  $i$  et  $j$ , respectivement, s'écrit comme :

$$E^{el} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Eq 1.56}$$

$r_{ij}$  représente la distance entre les charges, et  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide.

## 8.2. Liaison Hydrogène

La liaison hydrogène HB<sup>92</sup> est une interaction établie entre un atome très électronégatif A (accepteur d'hydrogène) et un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif D (donneur d'hydrogène). C'est une liaison physique de nature électrostatique qui se situe entre les liaisons covalentes et les interactions de van der Waals. Elle est d'autant plus forte que l'électronégativité du donneur (atome D) est importante. La liaison hydrogène HB est linéaire, mais la variation de l'angle formé entre les trois atomes H, A et D est tolérée. Cependant l'angle et la longueur de cette liaison influent fortement sur son intensité<sup>93</sup>. Ce type d'interaction est présent dans plusieurs applications de domaines divers, notamment, la catalyse, les systèmes supramoléculaires et les biocapteurs. Par exemple, la fonctionnalisation non covalente du graphène oxydé par des enzymes (telles que la peroxydase de raifort et le lysozyme) est caractérisée par de fortes interactions électrostatiques et des liaisons hydrogènes<sup>94</sup>.

## 8.3. Interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals (vdW) sont des interactions non covalentes à longue portée qui existent dans tous les systèmes. J. D. van der Waals a proposé en 1873<sup>95,96</sup> une équation d'état des gaz et des liquides, qui corrige la loi des gaz parfaits en tenant compte du volume exclu et de l'interaction entre les différentes particules. Cette contribution attractive a été démontrée comme variant en  $R^{-6}$ , en accord avec les expressions de Lennard-Jones.

Ces forces sont de 3 types : Keesom, Debye et London.

L'expression du potentiel Lennard-Jones  $V_{LJ}$  la plus courante s'écrit comme :

$$V_{LJ}(R) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right) \quad \text{Eq 1.57}$$

avec :  $R$  est la distance entre les particules,  $\sigma$  représente le diamètre atomique et  $\epsilon$  est la profondeur du potentiel d'interaction

### Dipôle-dipôle (Keesom)

L'énergie d'interaction entre deux dipôles permanents ( $\overrightarrow{u_{p1}}, \overrightarrow{u_{p2}}$ ) séparés par une distance  $R$  est exprimée par les forces de Keesom. Cette énergie dépend des moments dipolaires mais aussi de la température  $T$ , elle s'exprime comme suit:

$$E^{Keesom} = -\frac{2u_{p1}^2 u_{p2}^2}{3kTR^6} \quad Eq 1.58$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann.

### Induction (Debye)

Cette interaction a été décrite par Debye dont elle porte le nom <sup>97</sup>. C'est le résultat d'un effet de champs électrique généré par des molécules polaires voisines, provoquant une déformation de la distribution de charge d'une molécule apolaire. Par exemple, dans l'interaction entre une molécule polaire et une molécule apolaire, le champ électrique de la première molécule déforme la distribution de charges électroniques de cette dernière molécule en générant un moment dipolaire induit. Une force d'attraction est donc provoquée par l'interaction de ces deux moments dipolaires induit et permanent. Le moment dipolaire induit  $u_{ind}$  de la molécule apolaire est proportionnel au champ électrique  $\vec{E}$  et s'écrit :

$$\vec{u}_{ind} = \alpha \vec{E} \quad Eq 1.59$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule, dans le cas général il s'agit d'un tenseur.

### Dispersion (London)

La contribution de dispersion est définie comme l'interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit, où le moment instantané d'une première molécule crée un moment induit sur la deuxième molécule. L'interaction de dispersion a une origine quantique, elle a été décrite en 1930 par F. London à l'aide de la théorie de la perturbation au second ordre <sup>98</sup>. Ces forces à longue portée sont présentes dans toutes les interactions moléculaires et elles sont considérées comme la plus importante source de l'énergie intermoléculaire attractive. Pour les longues distances, l'interaction de dispersion peut être exprimée via un développement multipolaire en série de  $\frac{1}{r^n}$ :

$$E^{dis} = \sum_{n=6} \frac{C_n}{r^n} \quad Eq 1.60$$

$n$  prend seulement des valeurs paires. Les coefficients  $C_n$  sont négatifs et correspondent à l'interaction attractive entre les séries de multi-pôles induits. Les premiers termes de l'énergie de dispersion décrite dans le model de Drude <sup>99</sup> s'écrit comme :

$$E^{dis} = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} + \dots \quad Eq 1.61$$

$C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$  sont les termes dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle et quadripôle-quadripôle.

#### 8.4. Interaction d'empilement $\pi$ - $\pi$

C'est une force d'interaction non covalente qui s'établit entre les densités électroniques de deux cycles aromatiques empilés à longue portée, faisant référence aux interactions de van der Waals entre les molécules cycliques instaurées<sup>100</sup>. Généralement, l'un des cycles est riche en électrons, tandis que l'autre est pauvre en électrons, bien que des cas ont été décrits dans lesquels les deux cycles possèdent la même richesse en électrons. Dans ces cas, l'énergie d'interaction est très faible. Cette interaction d'empilement ( $\pi$ - $\pi$ ) est importante en biochimie et elle est responsable des propriétés particulières que présentent plusieurs matériaux organiques, telles qu'une bonne conductivité. Il a été montré par Grimme que les véritables interactions  $\pi$ - $\pi$  ont lieu entre des molécules cycliques non saturées, qui sont engendrées par des corrélations électroniques spécifiques<sup>101</sup>.

Généralement, la force de Debye ne joue pas un rôle important pour les interactions de type  $\pi$ - $\pi$ , il a été montré dans des travaux précédents que les effets d'induction peuvent être ignorés lors de l'étude des interactions  $\pi$ - $\pi$ <sup>102</sup>. D'autres travaux théoriques ont été menés sur les interactions d'empilement  $\pi$ - $\pi$ <sup>103, 104, 105</sup>, montrant l'importance de prendre en compte plusieurs contributions pour toute interaction non covalente entre deux molécules ou une molécule avec la surface d'un matériau. Actuellement, l'approche la plus pratique pour l'étude des interactions  $\pi$  -  $\pi$  entre des molécules aromatiques et le graphène est fournie par la DFT en incluant les corrections de dispersions (DFT-D3)<sup>106</sup>. Le graphène interagit fortement avec des molécules aromatiques tels que l'imidazole et les porphyrines en formant des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ , car il s'agit d'un système aromatique riche étendu à géométrie plane. De plus, les interactions  $\pi$ - $\pi$  exigent l'existence de systèmes  $\pi$  conjugués et qu'un recouvrement puisse avoir lieu entre ces deux composants. La position respective des deux systèmes est donc importante.

#### 8.5. Les fonctionnelles DFT-D3

La description correcte des interactions non covalentes par des calculs de chimie quantique nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique à longues distances, notamment les effets de dispersion. Une façon de considérer l'énergie de dispersion manquante dans les méthodes DFT est de rajouter un terme de dispersion correctif. Grimme et al<sup>107, 108, 109</sup> ont proposé de nombreuses versions du terme de correction de l'énergie DFT. L'énergie

corrigée est généralement donnée par la relation suivante :

$$E^{DFT-D3} = E^{DFT} + E^{Disp} \quad Eq 1.62$$

L'expression du terme de dispersion  $E^{Disp}$  est donnée par :

$$E^{Disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$$

$$E^{Disp} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{A,B}^{atomes} S_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{d,n}(R_{AB}) - \frac{1}{6} \sum_{A,B,C}^{atomes} \frac{C_9^{A,B,C}}{R_{A,B,C}^9} f_{d,9}(R_{A,B,C}, \theta_{A,B,C}) \quad Eq 1.63$$

avec :  $E^{(2)}$  est la contribution à deux corps et  $E^{(3)}$  celle à trois corps (triplets d'atomes).  $f_{d,n}$  représentent les fonctions d'amortissement,  $S_n$  sont les facteurs d'échelles,  $C_n^{AB}$  sont les coefficients de dispersion entre les atomes  $A$  et  $B$  à l'ordre  $n$ , respectivement.  $R_{AB}$  est la distance entre les atomes  $A$  et  $B$ .  $\theta_{A,B,C}$  est l'angle interne du triangle  $ABC$ ,  $R_{A,B,C}$  est la distance moyenne des trois distances entre les atomes  $A$ ,  $B$  et  $C$ . Les coefficients  $C_6^{AB}$  sont estimés à partir de résultats issus de calculs Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) <sup>110</sup> et les coefficients  $C_8^{AB}$  sont calculés à partir des  $C_6^{AB}$ .

L'inclusion de ces interactions dans l'étude théorique de nos systèmes faiblement liés est indispensable pour atteindre suffisamment de précision. La version reformulée de la correction de dispersion DFT-D3 de Grimme, incluant les amortissements de Becke-Johnson DFT-D3(BJ) <sup>111</sup> a été employée pour tous les calculs de cette thèse. L'addition de la fonction d'amortissement de Beck-Johnson (BJ) sert à réduire le double comptage de la corrélation à courte et/ou à moyenne portées et à inclure la corrélation asymptotique correcte à longue distance <sup>112</sup>.

$$f_{d,n=6,8}(R_{AB}) = \frac{R_{AB}^n}{R_{AB}^n + f^n} \text{ avec } f^n = a_1 \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} + a_2 \quad Eq 1.64$$

## 9. Systèmes périodiques

Les solides sont des systèmes infinis, ils sont modélisés en considérant les caractéristiques structurales d'une cellule de base et en lui appliquant des conditions aux limites périodiques.

Lorsque la DFT est utilisée pour décrire la structure électronique des systèmes périodiques, l'application du théorème de Bloch aux fonctions d'onde de Kohn-Sham facilite grandement les calculs. La méthode DFT est donc utilisée pour décrire la structure électronique des systèmes périodiques. Par conséquent, le théorème de Bloch est appliqué aux fonctions d'onde de Kohn-Sham pour faciliter grandement les calculs. Cette section décrit les concepts nécessaires afin de comprendre la modélisation de ces systèmes infinis à l'aide du code CRYSTAL17, tels que

la maille élémentaire dans l'espace réel, ainsi que son homologue dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin, le théorème de Bloch et les orbitales cristallines.

### 9.1. Réseau direct et Réseau réciproque

Dans un cristal, l'arrangement périodique des atomes est décrit par la plus petite unité périodique appelée la maille élémentaire et par un réseau de points défini par le vecteur de translation  $\vec{R}$  associé au réseau de Bravais (direct) <sup>113</sup>:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{Eq 1.65}$$

$n_1, n_2$  et  $n_3$  sont des entiers et  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$  sont les vecteurs de base qui définissent la maille élémentaire du cristal. Cette dernière est invariante par toute translation  $\vec{R}$ . Nous pouvons donc dire que toute propriété physique de ce cristal est invariante par  $\vec{R}$ . Un potentiel externe appliqué sur les électrons composants ce système (cristal) possède la même périodicité que le réseau cristallin, ce qui revient à écrire :

$$V_{ext}(\vec{p} + \vec{R}) = V_{ext}(\vec{p}) \quad \text{Eq 1.66}$$

$\vec{p}$  est un vecteur de position. Le volume de la maille élémentaire dans l'espace direct  $V_{dir}$  est défini par :

$$V_{dir} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = \vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) = \vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) \quad \text{Eq 1.67}$$

Pour chaque réseau de Bravais, il existe un réseau réciproque déterminant l'interaction de la structure périodique avec des ondes. Il peut être défini comme une famille de vecteurs  $\vec{g}$ . La relation entre ces deux réseaux s'écrit :

$$e^{i\vec{R} \cdot \vec{g}} = 1 \text{ et } \vec{R} \cdot \vec{g} = 2\pi \cdot m \quad \text{Eq 1.68}$$

$m$  est un entier et  $\vec{g}$  est le vecteur du réseau réciproque, il s'écrit sous la forme d'une combinaison linéaire des vecteurs de base  $\{\vec{b}_j\}$  avec les constantes  $g_j \in \mathbb{Z}$ .

$$\vec{g} = g_1 \vec{b}_1 + g_2 \vec{b}_2 + g_3 \vec{b}_3 \quad \text{Eq 1.69}$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent se déduire à partir des vecteurs de base du réseau de Bravais :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{V_{dir}} \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3 \quad Eq 1.70$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{V_{dir}} \vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1 \quad Eq 1.71$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3} = \frac{2\pi}{V_{dir}} \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2 \quad Eq 1.72$$

Chaque vecteur du réseau direct et du réseau réciproque vérifie les propriétés d'orthonormalité :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \text{ avec } \begin{cases} \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j \\ \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j \end{cases} \quad Eq 1.73$$

La maille primitive du réseau réciproque est appelée première zone de Brillouin et le volume de cette zone  $V_{BZ}$  est donné par :

$$V_{BZ} = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \wedge \vec{b}_3) = \vec{b}_2 \cdot (\vec{b}_3 \wedge \vec{b}_1) = \vec{b}_3 \cdot (\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2) \quad Eq 1.74$$

D'après les équations précédentes,  $V_{BZ}$  peut être donnée en fonction de  $V_{dir}$  :

$$V_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{V_{dir}} \quad Eq 1.75$$

La première zone de Brillouin est considérée comme la cellule primitive de Wigner-Seitz (WS) dans le réseau réciproque. En d'autres termes, la première zone de Brillouin est une construction géométrique de la cellule primitive WS dans l'espace  $k$ . Cette cellule peut être choisie en désignant un nœud central. Des segments sont tracés en joignant les premiers voisins du nœud central et les médiatrices sont tracées en délimitant une petite zone (ou volume), appelée cellule primitive WS.

## 9.2. Théorème de Bloch

Le théorème de Bloch dit que la solution de l'équation de Schrödinger dans un potentiel périodique s'écrit sous la forme d'une onde plane modulée par une fonction périodique. Une fonction d'onde de Bloch  $\varphi$  est une forme mathématique d'une fonction d'onde en présence d'une énergie potentielle périodique invariante par la translation suivant le vecteur  $\vec{R}$  du réseau de Bravais. Nous pouvons écrire toute fonction propre de l'hamiltonien mono-électronique ou de l'opérateur de Kohn-Sham sous la forme d'un produit d'onde plane de vecteur  $\vec{k}$  et d'une fonction  $u$  ayant la symétrie de la périodicité du réseau direct.

$$\varphi_{\vec{k}}^n(\vec{p}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{p}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{p}} \text{ avec } u_{\vec{k}}^n(\vec{p} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{p}) \quad Eq 1.76$$

$\vec{k}$  est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin et  $n$  représente l'indice de bande. Pour

la modélisation d'un cristal idéal en physique du solide, la condition aux limites de Born-Von-Karman est à la fonction d'onde, qui doit elle-aussi être périodique sur le réseau de Bravais du système étudié. La condition peut être énoncée comme :

$$\varphi_{\mathbf{k}} = (\vec{p} + N_i \vec{a}_i) = \varphi_{\mathbf{k}}(\vec{p}) \quad \text{Eq 1.77}$$

$N_i$  sont des entiers et  $\vec{a}_i$  sont les vecteurs primitifs. Elle implique des conditions sur les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  de la forme :

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad \text{Eq 1.78}$$

Pour l'analyse des propriétés des solides, notamment la bande interdite et la structure des bandes, cette condition est importante. Dans la DFT, les propriétés d'un système comme l'énergie totale, etc..., sont obtenues en additionnant les contributions de tous les électrons. L'énergie totale peut être obtenue à partir de la connaissance de  $u_{\mathbf{k}}(\vec{p})$  (Eq 1.76), en appliquant le théorème de Bloch aux fonctions d'onde électroniques obtenues par la méthode de Kohn-Sham. Ce théorème nécessite de calculer les fonctions d'onde pour toutes les conditions aux limites (Eq 1.77) avec les points  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin. Les fonctions de Bloch sont périodiques par rapport à  $\vec{k}$  et elles ont la même valeur lorsque des points  $\vec{k}$  équivalents sont considérés. Cette propriété est utilisée pour résoudre le problème d'un nombre infini de cellules dans les systèmes étendus, car elle permet de réduire l'analyse de points  $\vec{k}$  à la cellule originale correspondante à la première zone de Brillouin. La matrice hamiltonienne est donc échantillonnée en un nombre fini de points  $\vec{k}$  et l'équation de Schrödinger est résolue à ces points. La zone de Brillouin est donc divisée en petits volumes, en échantillonnant les points  $\vec{k}$  afin de pouvoir l'ingérer numériquement. Il existe plusieurs méthodes d'intégration de la zone de Brillouin. La méthode de Monkhorst et Pack<sup>114</sup> est employée pour les calculs effectués dans cette thèse. Cet échantillonnage se fait dans les trois dimensions de l'espace de la zone de Brillouin, un échantillonnage trois fois plus fin dans l'espace réciproque correspond à une cellule trois fois plus grande dans l'espace réel.

### 9.3. Code Crystal

Dans le code CRYSTAL17<sup>79</sup>, les calculs DFT sont effectués sur une cellule avec des conditions aux limites périodiques et en utilisant la méthode LCAO. Comme Les orbitales moléculaires (OM) sont une combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA), les orbitales cristallines (CO)

$\phi_i$  sont une combinaison linéaire des fonctions de Bloch  $\varphi_r$  :

$$\phi_i(\vec{p}, \vec{k}) = \sum_r c_{ir}(\vec{k}) \varphi_r(\vec{p}, \vec{k}) \quad \text{Eq 1.79}$$

Pour la résolution numérique, l'équation de Schrödinger prend la forme d'une équation matricielle pour chaque point  $\vec{k}$  du réseau réciproque :

$$F(\vec{k})C(\vec{k}) = S(\vec{k})C(\vec{k})E(\vec{k}) \quad \text{Eq 1.80}$$

$S$  est la matrice de recouvrement,  $C$  est la matrice des coefficients de l'Eq (1.79) et  $F$  est la matrice de Fock ou de Kohn-Sham dans l'espace réciproque. Les étapes de la procédure SCF dans CRYSTAL sont décrites dans la Ref. <sup>115</sup>. Après la création de la base atomique pour le calcul et l'évaluation des matrices  $F$  et  $S$  dans l'espace direct, les matrices  $F$  et  $S$  sont transformées dans l'espace réciproque par transformée de Fourier, où elles sont calculées sur une grille de points  $\vec{k}$  dans la première zone de Brillouin. La méthode Monkhorst-Pack <sup>114</sup> est utilisée pour l'échantillonnage. Le choix de ce dernier est très important pour atteindre la précision nécessaire. Par exemple, pour les métaux, l'échantillonnage doit être fin, toutefois le calcul est plus coûteux. Il est donc impératif de trouver un compromis entre la précision et le temps de calcul. Ensuite, la matrice de densité est calculée et elle est transformée dans l'espace direct. L'énergie totale du système est enfin calculée.

L'intégration numérique pour les systèmes périodiques à l'état solide, 1D, 2D, 3D, est typiquement réalisée dans l'espace réciproque dans lequel la première Zone Brillouin (BZ) est divisée par un nombre fini de points  $k$ , qui décrivent l'échantillonnage de la fonction d'onde électronique. Dans CRYSTAL17, il est obligatoire de donner des informations sur le facteur d'échantillonnage de « rétrécissement » (shrinking factor en anglais), IS, qui génère une grille de points  $k$  dans l'espace réciproque. Il y a un deuxième facteur de rétrécissement, ISP qui définit l'échantillonnage de points  $k$  « Gilat net » <sup>116, 117</sup>. Ce dernier est utilisé pour le calcul de la matrice de densité et la détermination de l'énergie de Fermi dans le cas des conducteurs (bandes non entièrement occupées). Le choix de ces paramètres d'intégration est délicat pour calculer l'énergie de Fermi pour les métaux, les semi-conducteurs ou pour le cas du graphène (semi-métal).

## 10. Propriétés électroniques

### Méthodologie théorique

Cette thèse a pour but le développement d'une génération de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbones et de graphène. Ces capteurs peuvent présenter des limitations de fonctionnement du fait de la sélectivité et/ou du temps de réponse. Pour y remédier, une stratégie de fonctionnalisation a été adoptée. Les nanomatériaux choisis dans cette étude présentent des caractéristiques excellentes pour la détection des gaz. Afin de préserver ces caractéristiques, une fonctionnalisation par physisorption est choisie. L'interaction des molécules avec la surface des nanomatériaux a été étudiée pour différents systèmes. Dans ce travail, nous nous intéressons donc à un greffage non covalent des nanomatériaux, en étudiant le transfert de charges (trous ou électrons) qu'il peut y avoir entre les adsorbats et les matériaux. Cette technique est généralement considérée comme potentiellement intéressante pour de nombreuses applications des nano-dispositifs. Dans un premier temps, l'effet des molécules fonctionnalisantes sur le matériau est étudié. Puis dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'interaction des molécules de gaz avec les SWNTs et le graphène avant et après fonctionnalisation.

Théoriquement, l'utilisation de la méthode DFT est très courante pour ce type d'étude. Nous avons proposé une procédure méthodologique pour rationaliser l'interaction nanomatériaux-molécules. Tous les calculs de cette thèse ont été effectués avec la DFT en utilisant les codes CRYSTAL17 et GAUSSIAN. Deux types de systèmes modèles ont été choisis : nanomatériaux-imidazole pour la détection du CO<sub>2</sub> et nanomatériaux-porphyrines/phthalocyanines pour la détection de CO et NO.

L'étude des systèmes moléculaires a été faite en premier avec le code GAUSSIAN afin de pouvoir comparer les résultats obtenus à des travaux antérieurs. Pour étudier les géométries optimisées et les propriétés électroniques des nanomatériaux nus à savoir, les SWNTs et le graphène, CRYSTAL17 a été employé. Afin de choisir les fonctionnelles à utiliser, les résultats des paramètres structuraux des nanomatériaux ont été comparés aux résultats théoriques et expérimentaux précédents. Deux fonctionnelles ont été testées, l'échange semi-local Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et la fonctionnelle hybride PBE0. Afin de prendre en compte les interactions à longue portée, les corrections semi-empiriques de van der Waals de Grimme combinées aux fonctions d'amortissement Becke-Johnson D3(BJ) ont été rajoutées. Les atomes de tous les systèmes ont été décrits par les bases pob-TZVP ou 6-31G\*\*. Les détails des différents calculs sont présentés dans le chapitre 3 pour le cas nanomatériaux-imidazole+CO<sub>2</sub>

et dans le chapitre 5 pour les nanomatériaux-porphyrines/phthalocyanines+CO/NO.

Pour comprendre les effets de la fonctionnalisation non-covalente et voir l'efficacité des modèles choisis pour la détection des gaz, l'étude des propriétés électroniques ainsi que le calcul des énergies de liaisons ont joué un rôle crucial. Connaître les propriétés électroniques implique l'étude de la structure des bandes et des densités d'états du solide.

Seuls les électrons possédant une énergie proche du niveau de Fermi sont liés aux propriétés électroniques du solide en question. La conductivité électrique d'un métal est déterminée par la diffusion des électrons qui ne peut avoir lieu qu'entre les états qui sont proches de la surface de Fermi. Il s'agit de la surface d'énergie constante dans le réseau réciproque qui correspond à l'intersection entre le niveau de Fermi et la structure de bandes. Cette surface joue un rôle déterminant dans l'analyse des propriétés électroniques d'un solide. La conductivité électrique est estimée directement à partir des calculs de la structure électronique aux géométries optimisées. La description de la surface de Fermi, le transfert de charge, le calcul de la structure des bandes ainsi que les densités d'états et leurs projections (DOS/PDOS) seront brièvement discutées dans cette section.

### **Energie de Fermi**

L'un des concepts les plus importants de la physique des solides est l'énergie de Fermi qui correspond à l'énergie maximale atteinte par les électrons dans la structure de bandes du matériau. À l'état fondamental, les électrons sont placés par ordre d'énergie croissante en vérifiant le principe de Pauli. Chaque niveau énergétique ne peut contenir que deux électrons de spins opposés au maximum jusqu'à épuisement du stock d'électrons. En repérant les niveaux énergétiques par un vecteur  $\vec{k}$  pour un électron soumis à un potentiel périodique, la surface de Fermi s'exprime comme suit <sup>113</sup>:

$$\varepsilon^n(\vec{k}) = \varepsilon_F \quad \text{Eq 1.81}$$

$\varepsilon^n(\vec{k})$  est la loi de dispersion de la plus haute bande occupée définissant une surface dans la zone de Brillouin (surface de Fermi). Dans le cas d'électrons libres, la loi de dispersion  $\varepsilon^0(\vec{k})$  s'exprime :

$$\varepsilon^0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} = \varepsilon_F \quad \text{Eq 1.82}$$

$\hbar$  est la constante de Planck,  $m_e$  est la masse de l'électron et  $\vec{k}$  correspond au vecteur d'onde au niveau de Fermi. La valeur de  $\varepsilon_F$  est déterminée en intégrant la densité d'états  $D(E)$  (décrite

plus loin) jusqu'à  $\varepsilon_F$ . La densité d'états au niveau de Fermi  $D(\varepsilon_F)$  permet de donner des informations importantes sur le système étudié, notamment la conductivité électronique qui en est directement proportionnelle. Dans un métal  $D(\varepsilon_F) \neq 0$  car il n'y a pas de gap et l'énergie de Fermi traverse forcément certaines bandes. Par contre, pour un isolant ou un semi-conducteur présentant une bande interdite, l'énergie de Fermi se situe entre les bandes de valence et de conduction et  $D(\varepsilon_F) = 0$ .

Dans l'étude des processus d'adsorption des molécules sur la surface des nanomatériaux, la surface de Fermi révèle l'influence des adsorbats sur la structure électronique des nanomatériaux. Par conséquent, la variation du niveau de Fermi lors de la physisorption sera étudiée afin d'identifier le type de dopage résultant. Le transfert de charge entre la molécule adsorbée et le nanomatériau dépend de la position du niveau de Fermi avant et après la fonctionnalisation.

L'énergie de Fermi est définie comme l'énergie la plus élevée des électrons de valence libres dans le conducteur métallique à 0 K. Dans des travaux antérieurs, il a été proposé que le graphène se comporte comme un métal afin d'expliquer et de comprendre la réaction de dismutation<sup>2</sup> <sup>118, 119</sup>. Lorsque le niveau de Fermi diminue lors de l'adsorption de la molécule sur la surface du graphène, l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) se rapproche du niveau de Fermi du graphène et l'affinité électronique ( $E_A$ ) est abaissée. Ainsi, le graphène donne des électrons aux adsorbats. Le graphène est alors dopé p et la molécule est accepteur d'électrons. Dans le cas où le graphène est dopé n, le niveau de Fermi augmente, la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) est affectée et le potentiel d'ionisation ( $I_p$ ) est abaissé. Par conséquent, les flux de charges vont de la molécule au graphène et la molécule est donc un donneur d'électrons. Ces différents scénarios sont résumés dans la figure 1.1.

Dans le domaine des nanotubes de carbone, le dopage par une fonctionnalisation de leur surface est en effet la méthode de choix pour manipuler la conductivité électronique. La conductivité électrique des nanotubes de carbone change considérablement lors de l'exposition à différents gaz <sup>120, 29</sup>. Ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs (voir chapitre 2). Cependant les propriétés électriques de la surface des semi-conducteurs sont très sensibles à une quelconque modification. Un dopage peut être réalisé par un échange d'électrons entre un semi-conducteur et des dopants situés à sa surface. Selon le nombre d'électrons de valence, les dopants donneurs

---

<sup>2</sup> Une réaction d'oxydo-réduction où une espèce joue le rôle d'oxydant et de réducteur à la fois.

peuvent donner des électrons en excès en tant que porteurs de charge libres négatifs à la bande de conduction des semi-conducteurs. Il s'agit alors d'un dopage de type n. Les dopants en tant qu'accepteurs peuvent accepter des électrons supplémentaires, laissant des trous chargés positivement comme porteurs de charge dans la bande de valence des semi-conducteurs. Il s'agit d'un dopage de type p. La variation du niveau de Fermi nous renseigne sur le type de dopage : si l'énergie de l'orbitale LUMO de l'adsorbat est proche de la bande de valence du semi-conducteur, elle va prendre des électrons au semi-conducteur et le niveau de Fermi du complexe va donc s'abaisser lors d'un dopage de type p. Des trous seront donc formés dans le semi-conducteur <sup>121</sup>. Si le niveau de Fermi du complexe augmente, c'est l'orbitale HOMO de l'adsorbat qui agit en cédant des électrons au semi-conducteur et le dopage est de type n.

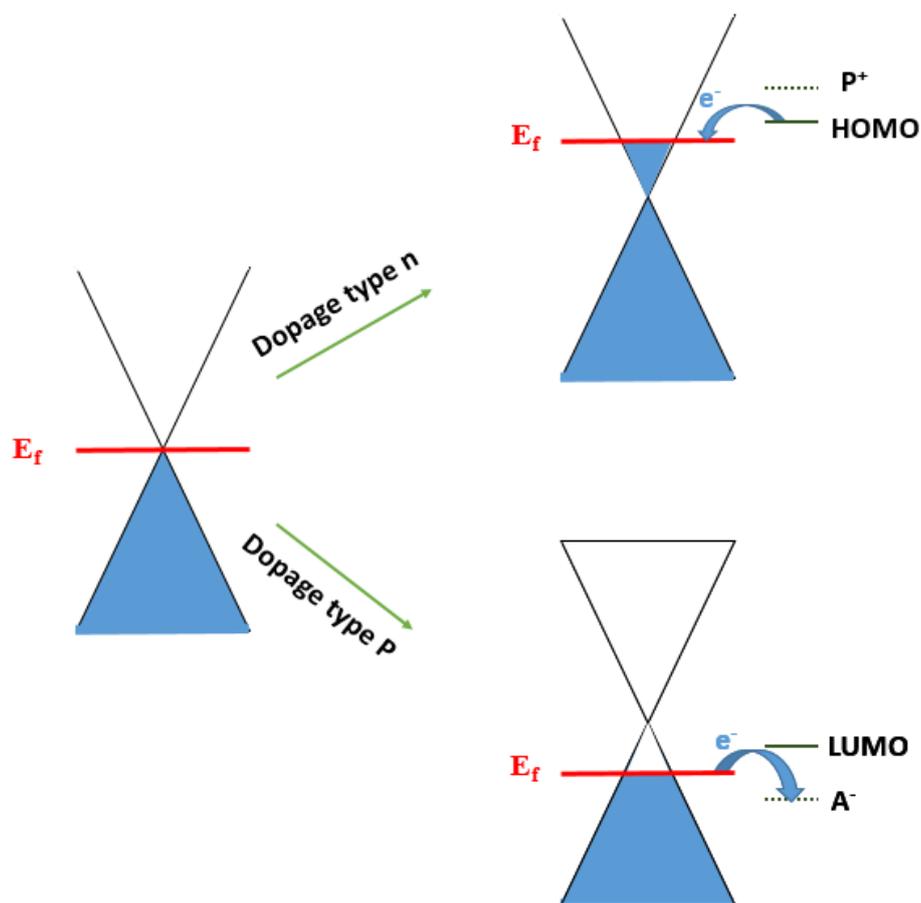


Figure 1.1 : schéma montrant la variation du niveau de Fermi du graphène lors d'un dopage de type n et p.

### Les charges de Mulliken

Pour étudier le changement de la structure électronique dans les nanomatériaux provoqué par la physisorption des molécules, le transfert de charge net ( $\Delta q$ ) a été calculé à partir des charges

atomiques en utilisant les analyses Mulliken<sup>122, 123, 124</sup>. L'analyse de population de Mulliken est un schéma arbitraire partitionnant la charge électronique totale en contributions d'atomes et de liaisons. Dans ce travail, les populations des liaisons sont analysées pour les 3 premiers voisins (valeur par défaut, voir le manuel de CRYSTAL17)<sup>79</sup>. La population en électrons de Mulliken est définie comme :

$$\rho_A = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \quad \text{Eq 1.83}$$

$D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}$  sont des éléments non-diagonaux, le nombre d'électrons partagés par les AO  $\alpha$  et  $\beta$ . La charge sur l'atome A est la somme de la contribution nucléaire et électronique.

$$Q_A = Z_A - \rho_A \quad \text{Eq 1.84}$$

### Structure des bandes et densité d'états (DOS/PDOS)

La structure des bandes électroniques permet de décrire les énergies qu'un électron peut avoir dans un solide, elle représente les énergies qui sont les solutions de l'équation de Schrödinger. La structure des bandes provient des recouvrements des orbitales atomiques, au fur et à mesure que les atomes se combinent dans les cellules unitaires répétées périodiquement qui constituent la structure cristalline.

Les densités d'états (DOS) et leurs projections sur les orbitales atomiques (PDOS) nous indiquent comment se produit le transfert de charge et comment les adsorbats modifient le type de dopage dans les systèmes en montrant la contribution de chaque composant des adsorbats sur la structure électronique des nanomatériaux. Tous les graphes des DOS et PDOS (unités arbitraire) sur l'axe des y ont été tracés en fonction de  $E-E_f$  (eV).



## Chapitre 2

### Introduction aux nanomatériaux à base de carbone : le graphène et les nanotubes

Le carbone existe dans la nature sous plusieurs formes : amorphe, diamant ou graphite. Ces matériaux sont identifiés et utilisés depuis des années. Il existe aussi une autre forme allotropique naturelle, la lonsdaléite découverte en 1967<sup>125</sup>. L'élément carbone est l'un des éléments les plus étudiés du tableau périodique du fait de ses multiples formes allotropiques.

Les allotropes du carbone peuvent être classés en fonction de leur dimension spatiale : adimensionnel (0D) : les fullerènes, monodimensionnel (1D) : les nanotubes de carbone, bidimensionnel (2D) : le graphène et tridimensionnel (3D) : le graphite et le diamant.

Pendant de nombreuses années, le carbone a surtout été connu sous seulement deux allotropes, le diamant et le graphite, qui présentent des propriétés thermiques et électriques uniques. La recherche de nouvelles formes allotropiques du carbone a ensuite pris de l'ampleur. Le fullerène a été découvert en 1985 par Kroto et al.<sup>126</sup>, il a été synthétisé par ablation laser du graphite. Cette découverte a mené ses auteurs à remporter le prix Nobel de Chimie en 1996.

Dans la suite de ce chapitre, le graphène et les nanotubes de carbone sont présentés plus en détail.

#### 1. Le graphène

Le graphène est considéré comme l'une des réalisations les plus remarquables dans le domaine de la science et de la technologie<sup>127</sup>. L'étude de ce matériau a été rendue abordable depuis la première réalisation expérimentale proposée en 2004 par Andre Geim du département de physique de l'université de Manchester<sup>128</sup>. Cette découverte a suscité une grande variété de recherches, matérialisées par un nombre croissant de publications sur ce matériau, en raison de ses propriétés optiques<sup>128</sup>, chimiques et électroniques exceptionnelles<sup>25</sup>. Il est important de mentionner que l'histoire du graphène remonte au XIX<sup>e</sup> siècle. En 1859, le chimiste britannique B. Brodie a décrit la structure hautement lamellaire de l'oxyde de graphite<sup>129</sup>. L'étude théorique du graphène a été considérée pour la première fois en 1947 par P.R. Wallace qui a calculé sa structure de bande, en utilisant la méthode des liaisons fortes, pour servir de point de départ pour comprendre les propriétés électroniques du graphite<sup>130</sup>. En 1956, J.W. McClure a fourni une description détaillée des propriétés électroniques de ce matériau, en suggérant un modèle

théorique pour la fonction d'onde des électrons <sup>131, 132</sup>. G.W. Semenoff a ensuite comparé ce modèle à l'équation de Dirac en 1984. Avec l'avancement des calculs théoriques, les chercheurs ont fait de grands progrès quant à l'identification du graphène <sup>133</sup>.

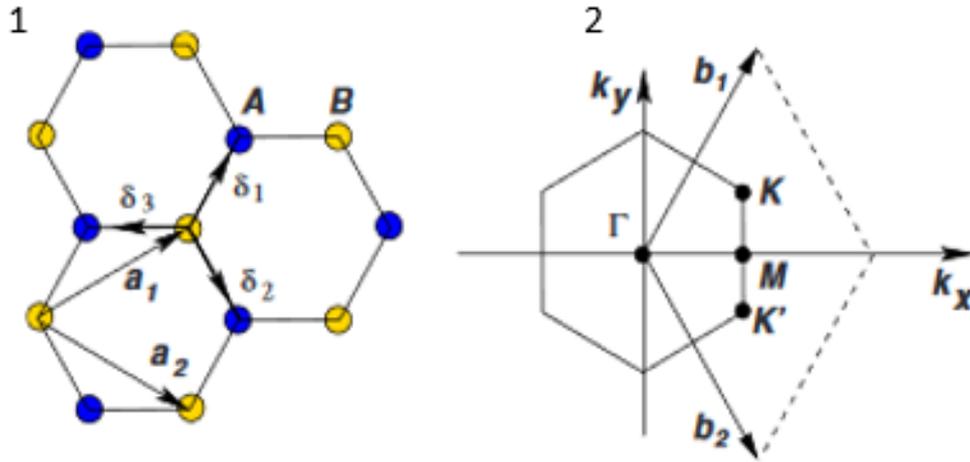


Figure 2.1 : structure cristallographique du graphène, 1. réseau direct, les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et les deux atomes A et B représentent le réseau de Bravais, les  $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$  et  $\vec{\delta}_3$  sont les vecteurs voisins les plus proches, 2. réseau réciproque du graphène. Les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  représentent la première zone de Brillouin <sup>134</sup>.

### 1.1. Structures cristallographique et électronique du graphène

Le graphène est considéré comme une couche de graphite, il est aussi appelé graphite 2D (bidimensionnel) <sup>135</sup>. Il s'agit donc d'un cristal bidimensionnel constitué d'atomes de carbone formant un réseau planaire hexagonal en nid d'abeilles. Chaque atome forme une liaison chimique forte avec trois autres atomes de carbone voisins. Ces liaisons fortes rendent le module d'élasticité du graphène dans le plan l'un des plus importants parmi tous les matériaux connus <sup>136</sup>. La liaison carbone-carbone vaut  $d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$  <sup>24</sup> et les vecteurs de base du réseau réel sont définis par  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3 \vec{u}_x + \sqrt{3} \vec{u}_y), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3 \vec{u}_x - \sqrt{3} \vec{u}_y) \quad \text{Eq 2.1}$$

La figure 2.1 montre le réseau du graphène : la cellule unitaire est une cellule hexagonale formée par 2 atomes de carbone définissant 2 sites atomiques A et B. Le paramètre de maille est de  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a \simeq 2.46 \text{ \AA}$ .

Le réseau réciproque est défini par les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  (voir la figure 2.1) :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\vec{k}_x + \sqrt{3}\vec{k}_y), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\vec{k}_x - \sqrt{3}\vec{k}_y) \quad \text{Eq 2.2}$$

Dans la figure 2.1.a, Les points rouges représentent les nœuds du réseau réciproque et les points  $\Gamma$ , K, K' et M sont des points caractéristiques. Leurs coordonnées dans l'espace réciproques sont :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{a}(0, 0), K = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{3}\vec{k}_x + \frac{1}{3\sqrt{3}}\vec{k}_y\right), K' = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{3}\vec{k}_x - \frac{1}{3\sqrt{3}}\vec{k}_y\right), M = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{3}\vec{k}_x, 0\right) \quad \text{Eq 2.3}$$

La zone qui forme un triangle en pointillés entre les points  $\Gamma$ , K et M est appelée zone de Brillouin irréductible.

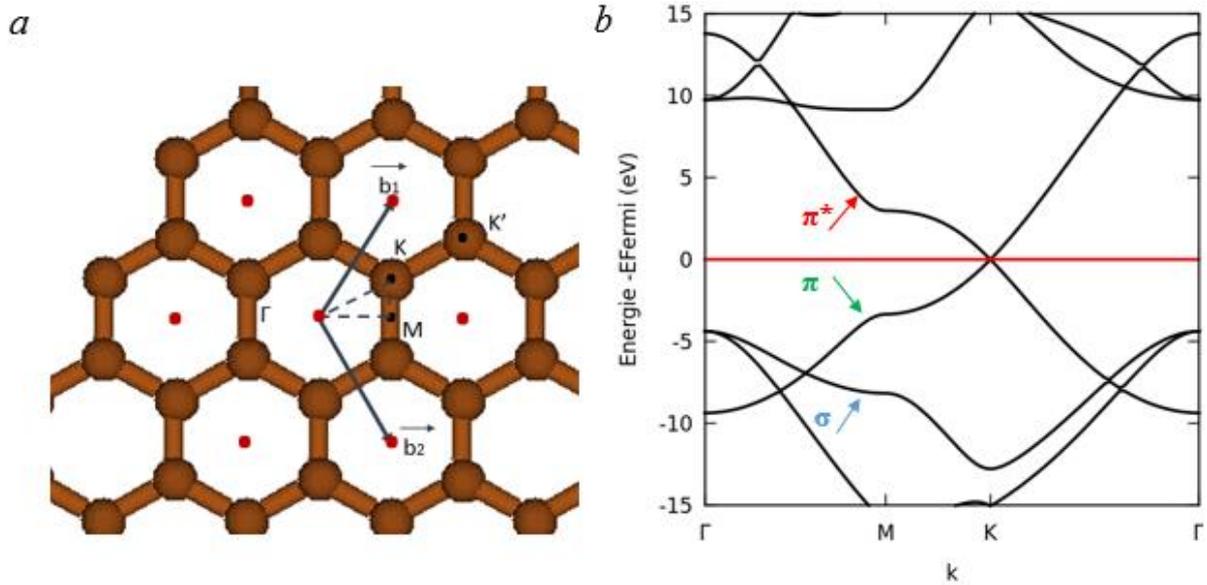


Figure 2.2 : a. réseau réciproque du graphène, tracé à partir des deux vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ . b. calcul DFT (PBE0-D3/pob-TZVP) de la structure de bandes suivant le parcours  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  de la cellule unitaire d'un plan de graphène isolé. Le niveau de Fermi est à 0 eV (droite en rouge). Les flèches bleue, verte et rouge indiquent les bandes  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\pi^*$  respectivement. Les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se touchent au point K (voir les détails de calculs du chapitre 3).

Le graphène est donc un système électronique bidimensionnel parfait constitué d'atomes de carbone. Le carbone a 6 électrons dont 4 électrons de valence, sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Les électrons 1s sont des électrons de cœur. Pour former un réseau bidimensionnel, les orbitales 2s,  $2p_x$  et  $2p_y$  des atomes de carbone impliqués peuvent s'hybrider dans une configuration  $sp^2$ . Les atomes voisins forment donc 3 liaisons  $\sigma$  covalentes avec un angle de liaison de  $120^\circ$ , ce qui explique le caractère planaire de ce matériau et sa structure cristalline hexagonale. Les bandes  $\sigma$  se trouvent loin du niveau de Fermi. Elles correspondent à une liaison très stable et assurent la robustesse du matériau. Les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  sont au voisinage du niveau

de Fermi. Elles résultent du recouvrement des orbitales  $2p_z$  à moitié remplies de chaque carbone, ces orbitales étant perpendiculaires au plan du matériau 2D.

La structure de bande de la cellule unitaire d'un plan de graphène est représentée dans la figure 2.2.b. Elle a été calculée en utilisant la méthode PBE0-D3/pob-TZVP (voir les détails de calculs dans le chapitre 3), suivant le parcours  $\Gamma$ -K-M- $\Gamma$  dans la zone de Brillouin. Les bandes  $\pi$  (valence) et  $\pi^*$  (conduction) se touchant au niveau de Fermi, il est fondamental de reproduire correctement ce point de croisement. De plus, ces deux bandes dominent les phénomènes de conduction planaire<sup>137</sup> et leurs énergies sont liées à la quantité de mouvement des porteurs de charge dans la zone de Brillouin. La spécificité du graphène vient du fait qu'il ne possède pas de gap, mais sa densité d'états au niveau de Fermi est nulle.

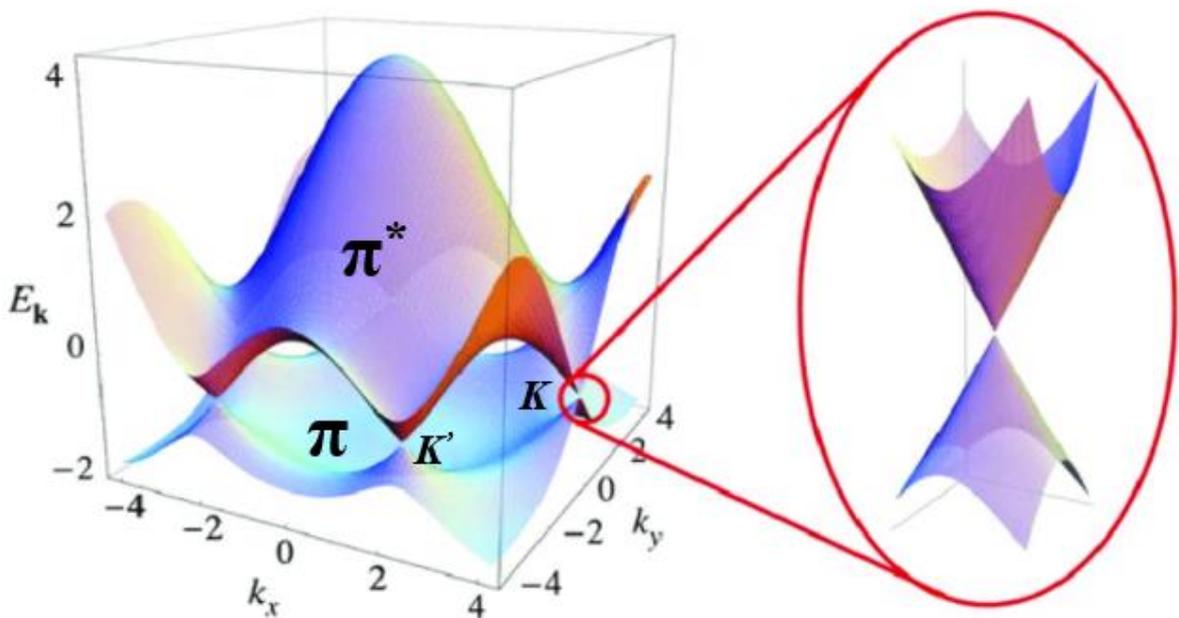


Figure 2.3: représentation en 3D de la surface de Fermi du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes. Le zoom montre la dispersion se touchant au point K connue sous le nom cône de Dirac<sup>134</sup>.

Dans les recherches faites par Wallace en 1947<sup>130</sup>, il a été démontré que le graphène possède un comportement semi-métallique et que ce sont les électrons des orbitales  $\pi$  qui sont responsables de la conduction au sein de ce matériau. Les développements théoriques ultérieurs, notamment la correspondance entre les résultats de la méthode liaison forte (Tight binding approximation (TB)) et la méthode DFT ont permis d'obtenir la structure de bande d'une feuille de graphène isolée avec une excellente concordance avec les observations en tenant compte des troisièmes voisins<sup>138</sup>. En appliquant la méthode liaison forte (TB) qui considère que le saut des

électrons dans ce matériau ne se fait que vers leurs plus proches voisins. L'énergie des bandes autour du niveau de Fermi peut donc s'écrire comme suit <sup>130</sup> :

$$E_{\mp}(k) = \mp t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k) \quad \text{Eq 2.4}$$

où  $f(k)$  représente la fonction de distribution de Fermi-Dirac,  $\mp$  désigne l'énergie des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  respectivement,  $t$  et  $t'$  représentent les paramètres de liaison forte, 2.7 eV et  $-0.2t$  eV <sup>134</sup>. La valeur  $t' \approx 0.1$  eV a été utilisée dans l'étude de résonance cyclotron de Deacon et al. <sup>139</sup>.

$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad \text{Eq 2.5}$$

La représentation graphique de cette relation est illustrée dans la figure 2.3. Les deux bandes de valence  $\pi$  et de conduction  $\pi^*$  se rejoignent aux points distincts K et K' de la zone de Brillouin : on parle de cônes de Dirac <sup>134</sup>.

## 1.2. Les propriétés du graphène

Le graphène mono-feuillet présente des propriétés électroniques hors du commun <sup>25, 140</sup>. Les matériaux en général sont souvent décrits tels que des conducteurs, des semi-conducteurs ou des isolants suivant la position de leurs bandes de valence et de conduction. Dans le cas des conducteurs, la bande de valence est pleine en empiétant la bande de conduction partiellement remplie. Les isolants et les semi-conducteurs présentent une bande interdite aux électrons appelée « gap ». Pour les semi-conducteurs, le gap est étant petit, les électrons peuvent passer de la bande de valence vers la bande de conduction en augmentant la température et en créant un espace vide (trou) dans la bande de valence. Le graphène peut être vu comme un semi-conducteur unique, car il ne présente pas de zone interdite (gap = 0 eV). Les bandes de valence et de conduction se croisant au point de Dirac au niveau de Fermi (voir figure 1.2.B), cette particularité électronique conduit à une mobilité remarquable des électrons qui peut atteindre  $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  <sup>141</sup>. Les électrons se déplacent donc en groupe à une vitesse relativiste en interagissant entre eux (fermion de Dirac) et forment un gaz bidimensionnel. Ainsi, des phénomènes quantiques particuliers propres à un gaz de fermions de Dirac sont observables dans le graphène <sup>142, 143, 144</sup>. Le graphène est très conducteur et aussi très rigide. Malgré son épaisseur très fine, il est très résistant. Avec une résistance à la traction de 130 GPa et un module de Young remarquable de 1 TPa, il est l'un des matériaux les plus rigides connus <sup>145</sup>. Des calculs théoriques ont donné une valeur de 107-121 GPa pour la résistance à la traction avec un module de Young de  $\sim 1.05$  TPa <sup>146</sup>. De plus, le graphène possède une haute transparence optique

permettant aux photons de le transpercer facilement. Il conduit la chaleur 10 fois plus efficacement que le cuivre. Le graphène possède d'autres propriétés, notamment des propriétés thermiques exceptionnelles <sup>147</sup>.

### **1.3. Applications**

Le graphène est considéré comme un matériau prometteur pour de multiples applications en raison de ses propriétés extrêmes <sup>140, 148</sup>. Par exemple, grâce à la haute mobilité de ses électrons, il est utilisé dans les transistors à effet de champ <sup>149</sup>. Des cellules photovoltaïques à base de graphène ont été fabriquées, en montrant des performances remarquables <sup>150</sup>. L'utilisation de ce matériau dans le stockage de l'énergie électrique a été rapportée dans plusieurs études <sup>151, 152, 153</sup>. Il est aussi utilisé dans les nanocomposites de par ses propriétés mécaniques, électroniques et thermiques <sup>154</sup>. Le graphène présente une sensibilité aux charges électrostatiques, ce qui lui permet une détection des molécules unique, il est donc employé dans les dispositifs de détection, notamment des gaz <sup>33, 155, 156</sup> ainsi que dans les biocapteurs <sup>157, 158</sup>. Ce matériau pourrait aussi être un remplaçant de plusieurs matériaux chers et polluants, tels que l'oxyde d'indium étain dans la mise au point d'électrodes transparentes.

### **1.4. Obtention du graphène**

Il existe plusieurs méthodes pour produire du graphène, notamment :

- L'exfoliation mécanique : Cette méthode fut la première à permettre l'identification d'une seule couche de graphite. Elle a été mise au point par l'équipe de Geim en 2004 <sup>159</sup>. Cette technique repose sur l'obtention d'un feuillet de graphène isolé à partir de graphite en utilisant un ruban adhésif.
- L'exfoliation chimique : Il s'agit d'isoler les feuillets du graphite par voie chimique. Le graphite est d'abord oxydé. L'oxyde de graphite étant hydrophobe, les couches de graphène sont ensuite séparées dans un solvant aqueux <sup>160</sup>.
- La croissance de graphène par CVD (Chemical Vapour Deposition) : Un précurseur hydrocarbure (CH<sub>4</sub>) est utilisé sur la surface d'un substrat métallique (cuivre ou nickel <sup>161</sup>) jouant le rôle de catalyseur. Les atomes de carbone formés sont mobiles et peuvent former du graphène.

### **1.5. Fonctionnalisation du graphène**

Plusieurs travaux ont été effectués en vue de modifier le graphène afin d'augmenter sa densité de porteurs de charges et d'ajuster sa fonction de travail <sup>162, 163</sup>. Des efforts considérables ont

été déployés pour déposer des molécules organiques ou inorganiques sur la surface du graphène, dans le but de fabriquer des matériaux nano-hybrides à base de graphène pour des applications nanoélectroniques et de détection. Ces efforts sont motivés par le fait que ces matériaux hybrides combinent les propriétés électriques, optiques et chimiques de chaque composé. Récemment, le greffage non covalent est apparu comme un moyen particulièrement prometteur, car il permet de préserver les propriétés électroniques et structurales du graphène.

De nombreux travaux ont été consacrés à la fonctionnalisation non covalente du graphène avec les métalloporphyrine MPo, car leur structure aromatique favorise la liaison non covalente avec le plan du graphène <sup>164</sup>. Cette fonctionnalisation MPo a été vérifiée via des transferts de charge. Cette approche a été étudiée pour améliorer les performances de dispositifs électroniques à base de graphène. En utilisant une analyse statistique de mesures de spectroscopie à effet tunnel, il a été montré précédemment que l'interaction non covalente des porphyrines métalliques avec le graphène pourrait provoquer une ouverture de bande interdite selon l'atome de métal central de la porphyrine <sup>165</sup>. Gajarushi et al. <sup>166</sup> ont étudié les propriétés électroniques du graphène fonctionnalisé de manière non covalente avec des porphyrines contenant du zinc. Cette fonctionnalisation provoque un décalage du point de Dirac, un courant de trou amélioré et un courant d'électrons réduit. Lorsqu'ils sont mis en œuvre dans un capteur chimirésistif, de nombreux MPo présentent des dipôles forts une fois liés à un analyte et des dipôles relativement faibles dans leurs états non liés. Ces fortes interactions dipolaires modifient la concentration des porteurs de charge dans le graphène et modulent la conductivité du capteur en fonction de la concentration en analyte <sup>167</sup>. Le graphène-CVD fonctionnalisé par une porphyrine de Co a montré une résistance chimique à l'ammoniac hautement sensible par rapport au graphène non fonctionnalisé. Ce dispositif à gaz a été fabriqué en mettant des gouttes d'une solution de porphyrine sur un réseau de capteurs graphène-CVD <sup>167</sup>.

## **2. Les nanotubes de carbone**

### **2.1. Structure cristallographique et électronique des nanotubes de carbones**

Les nanotubes de carbones ont été mentionnés pour la première fois en 1991 dans les travaux d'Iijima et al. <sup>168</sup>. Ils ont depuis fait l'objet de nombreuses recherches du fait de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques exceptionnelles <sup>29, 30</sup>. Il existe deux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone mono-feuillets (Single-walled Carbon Nanotubes, SWNT) qui sont constitués d'une seule couche de graphène enroulé sur lui-même et les nanotubes de carbone multi-feuillets (Multi-walled Carbon Nanotubes, MWNT) qui sont composés de plusieurs couches avec un espace entre chaque couche de 0.34 nm <sup>169</sup>. Les nanotubes de carbone

étant composés de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, il est courant de décrire leur structure atomique à partir des vecteurs du réseau du graphène, en passant d'une structure 2D à une structure cylindrique 1D. Un nanotube de carbone est donc un tube creux formé à partir d'atomes de carbone. Il est considéré comme étant un cylindre fini de rayon  $r$  et de longueur  $L$  pour un réseau d'atomes de carbones fixés. Ces atomes de carbone forment un hexagone. Chaque atome partage une liaison covalente  $sp^2$  avec ses trois voisins. Le diamètre du tube est de l'ordre du nanomètre et sa longueur peut dépasser le millimètre <sup>170</sup>.

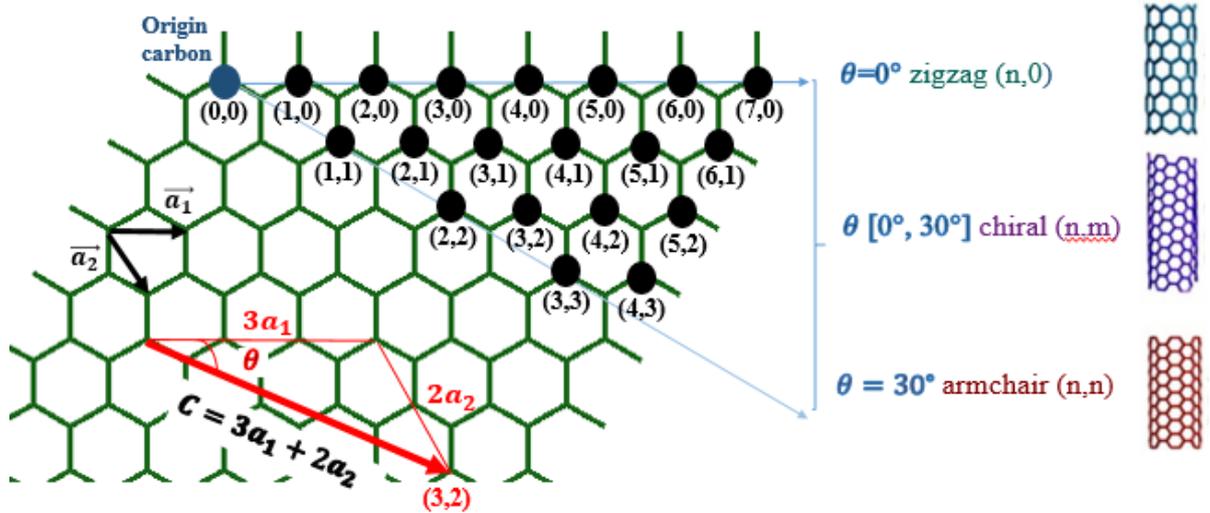


Figure 2.4 : construction des nanotubes de carbone à partir du graphène.

Le nanotube de carbone est défini par un vecteur  $\vec{C}$ , qui est une combinaison linéaire de deux vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et deux entiers  $(n, m)$  qui définissent le vecteur chiral  $\vec{C}$ :

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{Eq 2.6}$$

$\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont les vecteurs de base du réseau de Bravais du graphène,  $(n, m)$  sont appelés indices de Hamada et caractérisent les propriétés électroniques du nanotube, dépendant du degré d'hélicité.

L'angle de chiralité est l'angle entre le vecteur chiral  $\vec{C}$  et la direction  $\vec{a}_1$ , déterminé à partir de la relation suivante:

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right) \quad \text{Eq 2.7}$$

Selon le sens d'enroulement des nanotubes de carbone, donc de la valeur des 2 entiers,  $n$  et  $m$ ,

3 structures différentes sont distinguées (voir la figure 2.4) :

- Zigzag : si  $m = 0$ ,  $\theta = 0^\circ$
- Armchair (chaise) : si  $n = m$ ,  $\theta = 30^\circ$
- Chiral : si  $n \neq m$ ,  $\theta$  est compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ . Le diamètre du nanotube de carbone est défini par :

$$d = \frac{\sqrt{3}d_c - c\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad \text{Eq 2.8}$$

La direction orthogonale  $\vec{a}_\perp$  définit le vecteur du tube suivant sa circonférence et  $\vec{a}_{//}$  représente le vecteur de base qui va permettre de reproduire la maille élémentaire le long de l'axe longitudinal (paramètre de maille).

$$\vec{a}_{//} = \frac{2m+n}{d'} \cdot \vec{a}_1 + \frac{2n+m}{d'} \cdot \vec{a}_2 = \frac{a}{2d} \begin{pmatrix} \sqrt{3}(m-n) \\ -3(m+n) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq 2.9}$$

avec :  $d' = \text{pgcd} \{(2n+m), (2m+n)\}$

Deux types de nanotubes de carbone sont étudiés dans cette thèse : un type zigzag (8,0) et un type armchair (5,5).

$$\vec{a}_{//(8,0)} = \vec{a}_1 - 2\vec{a}_2 \quad \text{et} \quad \vec{a}_{//(5,5)} = \vec{a}_1 - \vec{a}_2 \quad \text{Eq 2.10}$$

Le nanotube de carbone forme un système fermé et relativement stable, ce qui peut permettre le transport d'électrons le long de son axe. Il peut être métallique ou semi-conducteur dans son comportement électrique. Sa conductivité varie en fonction de sa chiralité et de son diamètre donc en fonction des indices  $n$  et  $m$ . Des travaux précédents ont montré que le nanotube est métallique si  $n - m = 3q$  ( $q$  est un entier) et semi-conducteur si  $n - m \neq 3q$ <sup>24</sup>. Donc tous les nanotubes armchair ( $n = m$ ) sont métalliques.

La périodicité et la direction d'un nanotube sont données par la relation suivante :

$$\vec{C} \cdot \vec{k} = 2\pi v, v = 0, 1, 2, \dots \quad \text{Eq 2.11}$$

$v$  : représente le nombre de cellules unitaires et  $\vec{k}$  : est le vecteur du réseau réciproque.

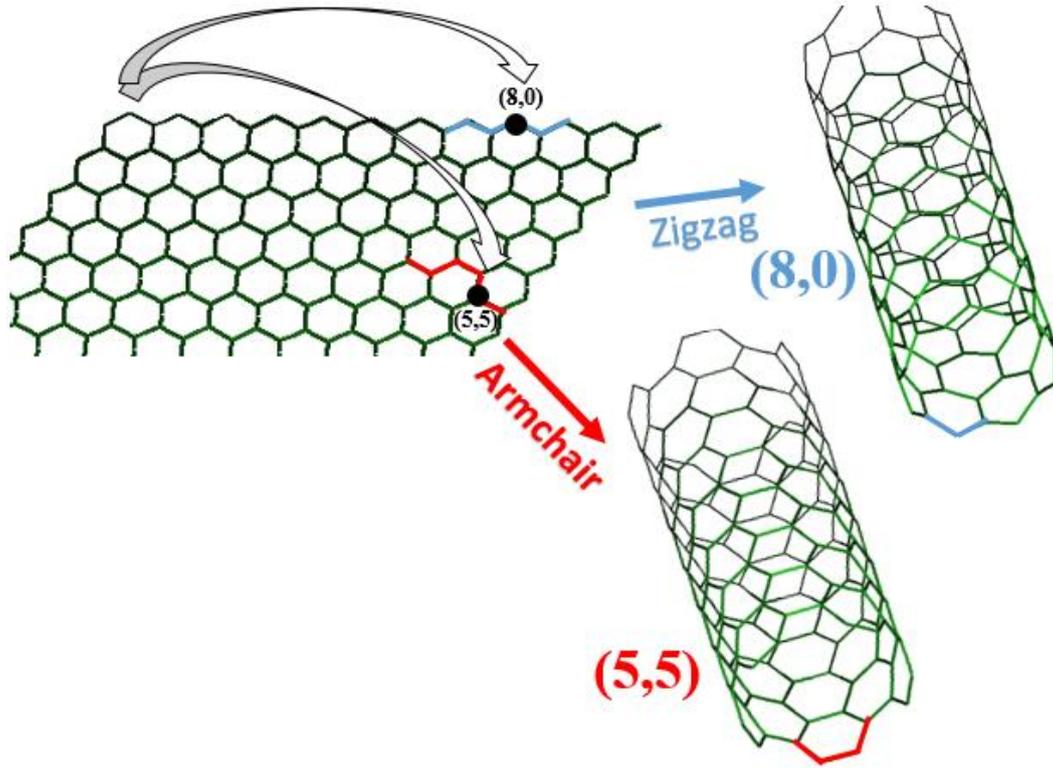


Figure 2.5 : représentations schématiques de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour la construction des deux types de nanotubes de carbone zigzag (8,0) et armchair (5,5).

La structure électronique des SWNTs est obtenue à partir de la structure des bandes du graphène évoqué précédemment. Les conditions aux limites périodiques dans l'espace réciproque sont modifiées avec l'enroulement du graphène, la zone de Brillouin est divisée en plusieurs subdivisions. Dans le nanotube, la fonction d'onde est périodique le long de sa circonférence, par conséquent seulement quelques vecteurs  $(\frac{2\pi}{c})$  sont autorisés selon cette direction mais tous les vecteurs sont autorisés dans la direction de l'axe du tube.

D'après les figures 2.4 et 2.5, le nanotube de type zigzag est construit à partir de l'enroulement suivant la direction  $\vec{y}$ , la direction de périodicité est donc réduite à l'axe  $\vec{y}$ . Le graphène est enroulé suivant la direction  $\vec{x}$  pour la construction du nanotube armchair.

$$\vec{C}_{zigzag} \cdot \vec{k} = nak_y = 2\pi v \quad Eq 2.12$$

$$\vec{C}_{armchair} \cdot \vec{k} = n\sqrt{3}ak_x = 2\pi v \quad Eq 2.13$$

Dans la zone de Brillouin si l'une des subdivisions de l'espace réciproque coïncide avec le point

K du réseau, le nanotube est donc métallique, autrement il est semi-conducteur <sup>171</sup>.

-Pour le nanotube de carbone zigzag, l'énergie d'une bande est exprimée selon :

$$E^{zigzag}(k_x) = \mp t\sqrt{3 + f(k_x)} - t'f(k_x) \quad Eq 2.14$$

$$f(k_x) = 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{n}2\pi v\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{n}\pi v\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad Eq 2.15$$

-Pour le nanotube de carbone armchair, l'énergie d'une bande est exprimée selon :

$$E^{armchair}(k_y) = \mp t\sqrt{3 + f(k_y)} - t'f(k_y) \quad Eq 2.16$$

$$f(k_y) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{n}\pi v\right) \quad Eq 2.17$$

Afin de calculer la structure des bandes des nanotubes avec les configurations armchair (5,5) et zigzag (8,0), des calculs DFT ont été effectués à l'aide du code CRYSTAL17 (voir la figure 2.6).

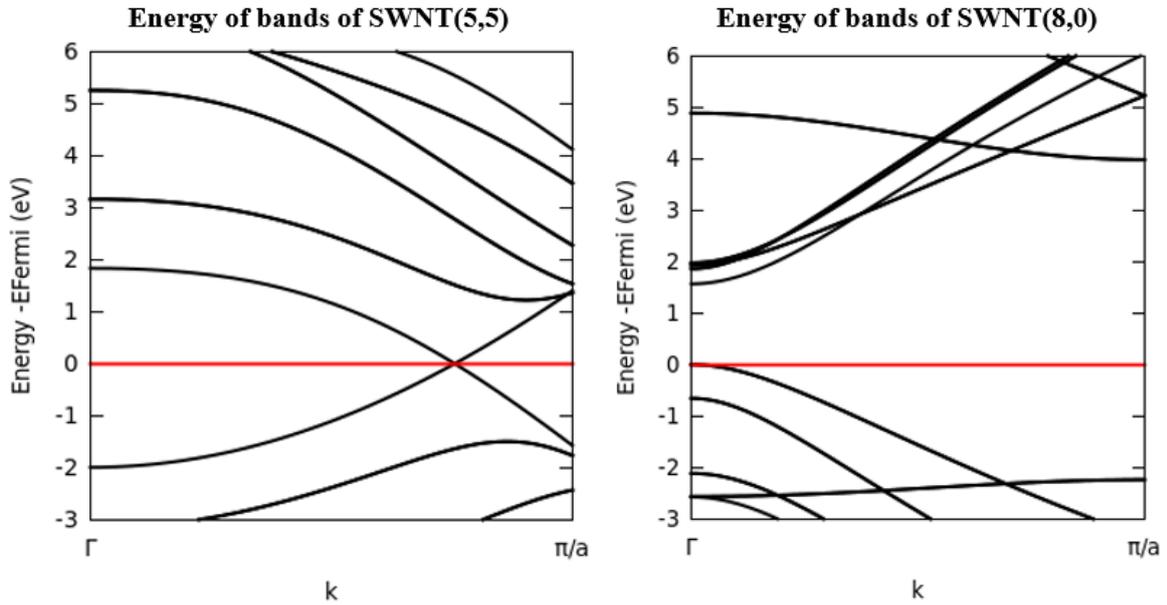


Figure 2.6 : structures de bandes des nanotubes issues d'un calcul DFT à l'aide du code CRYSTAL17. À gauche : pour un nanotube de carbone armchair (5,5) au niveau PBE-D3/pob-TZVP; À droite : pour un nanotube de carbone zigzag (8,0) au niveau PBE0-D3/pob-TZVP. SWNT (5,5) est métallique (gap = 0 eV) et SWNT (8,0) est semi-conducteur avec un gap d'environ  $\approx 1.6$  eV.

## 2.2. Propriétés électriques, thermiques et mécaniques des SWNTs

Les nanotubes de carbone de type "armchair" ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, tandis que les nanotubes de type "zigzag" ou "chiral" (avec

$n - m \neq 3q$ ) ont à un comportement semi-conducteur. Selon les règles de construction et en tenant compte de toute chiralité possible, il a été démontré que sur un échantillon synthétisé expérimentalement, 1/3 des nanotubes de carbone auront un comportement métallique, et 2/3 auront un comportement semi-conducteur <sup>172</sup>.

De plus, dans la structure des bandes des SWNTs, plus le diamètre du SWNT est grand, plus le gap est petit et se rapproche du gap nul du graphène.

Les propriétés électroniques des nanotubes sont très sensibles aux défauts (trous, pentagones, dopants <sup>173</sup>). La conductivité électrique est mesurée généralement en utilisant le microscope à force atomique. Il a été observé que les nanotubes métalliques ont un régime de conduction électrique balistique<sup>3</sup>, tandis que les semi-conducteurs ont un régime diffusif<sup>4</sup> <sup>174</sup>. Les nanotubes ont plusieurs caractéristiques similaires à celles du graphène. Ils ont une mobilité de porteurs de charges très remarquable  $\approx 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , car ils peuvent véhiculer une densité de courant de l'ordre de  $10^9 \text{ A/cm}^2$  <sup>175</sup>. La jonction de ces nanomatériaux peut former des dispositifs de type transistors. Ils peuvent acheminer des signaux électriques à des vitesses élevées lorsqu'ils sont utilisés comme interconnexions sur des dispositifs semi-conducteurs.

Les nanotubes de carbone présentent également des propriétés optiques en raison de leurs structures électroniques qui dépendent des indices de Hamada. En conséquence, chaque type de SWNT a des propriétés d'absorption et d'émission différentes. Les énergies de transition sont différentes pour les SWNTs de diamètre différents, elles sont classées en fonction des diamètres des nanotubes dans le diagramme de Kataura (voir la figure 1.8.b). Seuls les nanotubes semi-conducteurs fluorescent du fait de la présence du gap. Il a été prédit théoriquement que ce type de nanotubes présente un indice de réfraction extrêmement faible <sup>176</sup>. Il a ensuite été montré qu'un réseau de nanotubes serait le matériau le plus sombre possible avec une réflectance totale intégrée correspondante de 0.045% <sup>177</sup>. Les nanotubes de carbone sont capables d'absorber 99.9% de la lumière.

Les nanotubes de carbone possèdent des conductivités thermiques élevées à température ambiante. Ces structures carbonées rigides forment des liaisons covalentes de types  $sp^2$  et  $sp^3$  entre les atomes de carbones, qui favorise une transmission de la chaleur par vibration des réseaux (phonons) <sup>178</sup>, ce qui explique cette conductivité. Le diamant et le graphite ont des

---

<sup>3</sup> Le transport d'électrons à travers un nano-contact est balistique lorsque le libre parcours moyen est très supérieur aux dimensions de contact.

<sup>4</sup> Lorsque le libre parcours moyen est très inférieur aux dimensions de contact, le transport est diffusif.

conductivités thermiques valant 400 et 2200  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Quant aux nanotubes de carbone, des études théoriques effectuées par dynamique moléculaire ont révélé des conductivités thermiques qui atteignent  $\approx 6600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour les SWNT (10,10) à température ambiante. Pour les nanotubes qui ne présentent pas de défauts structurels, la conductivité peut dépasser celle du diamant <sup>178</sup>. D'après une autre étude sur le SWNT(10,10) avec la prise en compte des défauts, une conductivité thermique  $\approx 2980 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a été trouvée à température ambiante <sup>179</sup>. En général, les nanotubes de carbone peuvent enregistrer des valeurs de conductivité thermique différentes en fonction de leurs structures, ces valeurs peuvent aller de  $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  à des valeurs très élevées comme  $6600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  <sup>180</sup>.

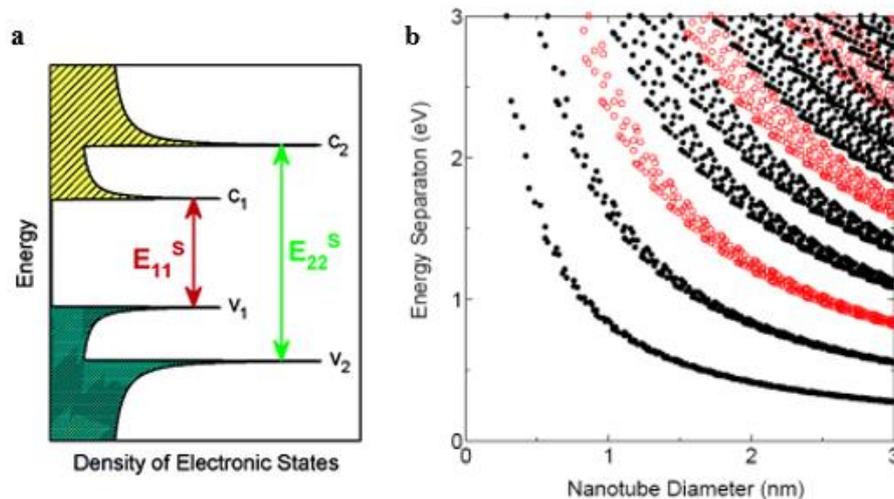


Figure 2.7: a) représentation de la densité d'états d'un SWNT semi-conducteur. Les flèches indiquent le mécanisme d'absorption et d'émission de la lumière.  $E_{11}$  représente la première transition électronique entre les pics de densité correspondant à la bande de valence  $V_1$  et celle de conduction  $C_1$ ,  $E_{22}$  la deuxième transition, etc...<sup>181</sup>. b) diagramme de Kataura présentant l'énergie de transition en fonction du diamètre des nanotubes de carbone. Les courbes rouges et noires représentent les nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs respectivement <sup>182</sup>.

Plusieurs travaux ont été entrepris sur l'étude des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone depuis leur découverte. Un module d'Young d'environ 1 TPa a été obtenu par des calculs théoriques <sup>183</sup>. D'autres recherches théoriques ont démontré que le module d'Young est inversement proportionnel au diamètre des nanotubes <sup>184</sup>. Expérimentalement, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), un module d'Young moyen de 1.31 TPa a été mesuré pour des nanotubes d'un diamètre de 3 nm. Les méthodes de fabrication des nanotubes de

carbone ont aussi un impact sur leurs propriétés mécaniques <sup>185</sup>. Les nanotubes sont plus durs que le diamant et 100 fois plus résilients que l'acier. Ils sont très résistants aux dommages causés par les forces physiques. Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone sont responsables de ces propriétés mécaniques exceptionnelles. Un nanotube peut se plier sans être endommagé et il revient à son état d'origine. Des simulations de dynamique moléculaire <sup>186</sup> ont montré que la flexion des SWNTs était réversible pour un angle allant jusqu'à 110°.

Les nanotubes sont insolubles dans les solvants organiques et dans l'eau. Du fait de fortes interactions de van der Waals entre eux, ils s'agglomèrent facilement.

### **2.3. Applications des nanotubes de carbone**

En raison de leurs propriétés électronique, thermique et mécanique exceptionnelles <sup>30</sup>, les nanotubes de carbone sont des matériaux potentiels pour le développement de plusieurs applications couvrant divers domaines de l'électronique, l'émission de champs, l'énergie et les composites <sup>187, 188, 189</sup>. Parmi les premières réalisations à base de ces nanomatériaux, on peut citer la diode à base de nanotubes métalliques et semi-conducteurs <sup>190</sup>. Les nanotubes sont également utilisés dans la fabrication des écrans plats et de cathode froide pour les lampes luminescentes ou comme sources portables de rayons X <sup>191</sup>. Ils peuvent être utilisés comme support de catalyseurs grâce à leurs propriétés mécaniques et électroniques <sup>192</sup>. Dans le domaine du stockage de l'énergie, des anodes à base de nanotubes de carbone permettent d'améliorer la capacité des batteries <sup>193</sup>.

Les propriétés électroniques uniques, la faible résistivité et la forte mobilité des électrons rendent les SWNTs prometteurs pour le développement de dispositifs électroniques miniaturisés tels que des transistors ou des ensembles donneur-accepteur <sup>194</sup>.

Pour la détection des espèces chimiques, les nanotubes ont été proposés pour fabriquer des capteurs de gaz à base d'un transistor à effet de champ <sup>195, 196</sup>. Ces capteurs de gaz utilisés pour des applications en physique, en chimie ou en biologie sont tous basés sur la structure CNTFET (Carbon NanoTube Field Effect Transistor), avec comme principe le changement de conductivité électrique vis-à-vis du milieu extérieur. Afin d'intégrer et d'adapter ces dispositifs électroniques à d'autres applications, plusieurs méthodes ont été proposées comme la modification de leur surface. Par exemple, les dispositifs à base de SWNTs vierges sont non sélectifs dans la détection de molécules possédant la même activité chimique. La combinaison de nanotubes de carbone avec un autre groupe fonctionnel offre de nouvelles fonctionnalités, particulièrement intéressantes pour des applications dans les domaines de la conversion de

l'énergie solaire <sup>197</sup>, des dispositifs électroniques et de détection <sup>198</sup> ainsi que pour de nouvelles applications biologiques <sup>199</sup>. Les nanotubes sont également de bons candidats pour entrer dans la composition de matrices thermoélectriques grâce à leurs propriétés thermiques.

#### **2.4. Synthèse des nanotubes de carbone**

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanotubes de carbone que nous pouvons classer en fonction du niveau des températures mises en jeu. Le diamètre des SWNTs dépend du diamètre du catalyseur utilisé, il suffit donc de contrôler le diamètre de catalyseur afin de pouvoir contrôler celui des SWNTs <sup>200</sup>. Les méthodes de synthèse à haute température (~3200 °C) ou les méthodes physiques sont :

- Par arc électrique : C'est la méthode utilisée par Iijima <sup>169</sup>. Elle consiste à placer deux électrodes en graphite sous une forte pression, une faible différence de potentiel et une grande intensité. Les nanotubes sont ensuite formés à la cathode suite à un dépôt carboné de suie. Ce procédé est très simple et peu coûteux mais il présente un faible rendement avec un taux d'impuretés important.
- Par ablation laser : Elle consiste à placer une source de graphite dans un four à une haute température sous une atmosphère inerte. Ensuite, cette source est vaporisée par un faisceau laser pour obtenir des nanotubes de carbone. Ce procédé est plus coûteux que le premier, par contre il produit des nanotubes avec un bon rendement par rapport au premier.

Dans ces deux procédés, il est difficile de contrôler la structure des particules catalytiques. Par conséquent un mélange de SWNTs semi-conducteurs et métalliques avec des diamètres variables sont obtenus, nécessitant l'utilisation des étapes de purification qui endommagent souvent les SWNTs <sup>201</sup>.

Les méthodes à moyenne température (~300-1200 °C) ou les méthodes chimiques :

- Le Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD) est considéré comme la méthode la plus utilisée en ce moment de par son bon rendement et le contrôle qu'elle présente sur les caractéristiques des nanotubes (diamètre). Néanmoins, les nanotubes issus de cette méthode présentent plus de défauts structuraux que ceux produits par les méthodes physiques. Initialement, elle a été employée pour la première fois en 1993 <sup>202</sup>. Cette méthode s'appuie sur la décomposition d'un gaz hydrocarbure sur des particules catalytiques (métaux de transition) à des températures moyennes sous une atmosphère inerte. Dans cette méthode, la position, le diamètre, la morphologie et la densité des

catalyseur sont maîtrisés, ce qui mène à un contrôle des caractéristiques des SWNTs obtenus <sup>203</sup>. Aucune phase de purification n'est nécessaire contrairement aux méthodes à haute température, ce qui présente un avantage majeur. Par conséquent, ce procédé est plus approprié à la production des SWNTs que ceux présentés plus haut.

## **2.5. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone**

Parmi les nombreuses caractéristiques intéressantes que présentent les nanotubes de carbone, on peut noter qu'ils sont éligibles à plusieurs possibilités de fonctionnalisation. Cette dernière est une bonne méthode d'amélioration et d'adaptation pour ces nanomatériaux, en les combinant avec des composés appropriés pour le développement de nouveaux matériaux nano-hybrides. Ces nouveaux systèmes offrent ainsi diverses fonctionnalités chimiques et des propriétés optoélectroniques originales de telle sorte qu'ils peuvent être utilisés dans des dispositifs fonctionnels pour des applications énergétiques et électroniques. De nombreux travaux ont été menés sur la modification des nanotubes de carbone <sup>204, 205, 206</sup>. À titre d'exemple, les SWNTs fonctionnalisés avec des métallophthalocyanines (MPc) et des métalloporphyrines (MPo) ont montré une stabilité chimique élevée, ainsi que des propriétés physico-chimiques, physiques et structurales uniques <sup>207, 208</sup>. En plus de leurs propriétés structurales et originales uniques, ils sont assez faciles à préparer <sup>209</sup>. Le premier exemple de matériaux nano-hybrides de SWNT et de MPo a été publié par Nakashima et ses collaborateurs <sup>210</sup>, mettant en avant l'importance des interactions de van der Waals pour la formation de ces nano-hybrides. Des approches covalentes et non covalentes ont été utilisées pour fonctionnaliser les SWNTs avec des MPo <sup>206, 211, 212</sup>. La fonctionnalisation non covalente permet une immobilisation fiable des molécules à la surface des SWNTs, tout en préservant leurs propriétés intrinsèques <sup>34, 198</sup>.



## Chapitre 3

### Fonctionnalisation des nanotubes de carbone et de graphène par l'imidazole pour la détection de CO<sub>2</sub>

#### 1. Introduction

Le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore. Il est utilisé dans un large éventail d'applications, y compris les applications médicales, agricoles, cosmétiques et agro-alimentaires<sup>40</sup>. C'est l'un des gaz à effet de serre les plus dangereux et les plus répandus. De plus, une exposition prolongée à des concentrations élevées de CO<sub>2</sub> peut entraîner de graves risques pour l'homme, comme la suffocation et l'inconscience. Plusieurs capteurs alternatifs ont été étudiés pour détecter le CO<sub>2</sub>, tels que les capteurs optiques<sup>41, 42</sup>, les capteurs électrochimiques<sup>43</sup> et les capteurs à base de polymères<sup>44</sup>. Ces systèmes présentent une sensibilité élevée au CO<sub>2</sub> jusqu'à de faibles concentrations. Cependant, chacun a ses inconvénients et ses limites. Les plus courantes sont chers, à forte consommation d'énergie, à température de fonctionnement élevée, complexes et encombrants<sup>45</sup>. Par conséquent, le développement d'une nouvelle génération de capteurs de gaz hautement sensibles et sélectifs est primordial pour détecter le CO<sub>2</sub> à température ambiante. De plus, il existe un besoin croissant de développer des capteurs précis et fiables pouvant fonctionner dans des conditions difficiles de pression et de température.

Parmi les molécules fonctionnalisantes candidates les plus intéressantes figurent l'imidazole et ses dérivés qui occupent une place unique dans le domaine du captage et du stockage du CO<sub>2</sub><sup>213</sup>. Ce composé N-hétérocyclique présente une structure particulière avec un petit cycle conjugué. De plus, les dérivés d'imidazole peuvent se combiner avec différents systèmes de récepteurs via diverses interactions faibles grâce à leurs richesses en électrons. Ces molécules ont été étudiées dans plusieurs matériaux prometteurs pour diverses applications, parmi lesquelles les capteurs électrochimiques<sup>214</sup>, les capteurs de gaz<sup>215</sup> et la catalyse<sup>216</sup>.

N. Garg et al.<sup>215</sup> ont étudié la sensibilité d'un composite de zéolite à base d'imidazole (ZIF) et d'oxyde de graphène réduit vis-à-vis de l'ammoniac. Ils ont montré que le capteur fabriqué est sensible et sélectif à la présence de NH<sub>3</sub>. De plus, ils ont démontré que ces dispositifs sont reproductibles et offrent une réponse stable contre l'humidité et certains autres composés volatils. Dans les travaux de Y. Li et al.<sup>217</sup>, des capteurs chimi-résistifs à base de nanotubes de carbone mono-paroi ont été fabriqués et fonctionnalisés avec des liquides ioniques à base de cation imidazolium. Ils ont démontré que les capteurs à base de SWNTs fonctionnalisés présentent une limite de détection très faible envers le CO<sub>2</sub>, jusqu'à 500 ppt à température ambiante, par rapport à celle de capteurs SWNT vierges (non fonctionnalisés). Ils ont également

étudié la sélectivité vis-à-vis de différents gaz et montré que le capteur est très sélectif et résistant aux interférences dues à l'humidité relative.

Le chapitre présent est consacré à l'étude des effets de la fonctionnalisation non covalente des nanomatériaux carbonés par l'imidazole pour améliorer la détection du CO<sub>2</sub>. Cette détection est basée sur la variation des propriétés électroniques du matériau. Deux types de SWNT (métalliques et semi-conducteurs) et le graphène (semi-métallique) ont été comparés pour évaluer leurs performances respectives.

## 2. Détails de calculs

Les calculs DFT périodiques restreints (à couches fermées) ont été appliqués à l'aide du code CRYSTAL17<sup>218</sup>, afin d'obtenir les géométries optimisées et les propriétés électroniques des systèmes suivants : graphène/SWNTs, graphène-imidazole/SWNTs-imidazole et graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>/SWNTs-imidazole-CO<sub>2</sub>.

La fonctionnelle PBE0<sup>47</sup> s'est avérée bien adaptée pour décrire les systèmes semi-conducteurs étendus<sup>219</sup> et PBE<sup>72</sup> convient au graphène<sup>220, 221, 222</sup>. Les calculs PBE0 et PBE ont ensuite été effectués pour les systèmes SWNT(8,0) et SWNT(5,5), respectivement. De plus, afin de mieux comparer les résultats du graphène et des SWNTs, le graphène a été modélisé en utilisant les deux fonctionnelles PBE et PBE0. Les atomes de carbone, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène de tous les systèmes ont été décrits par les bases tout électron pob-TZVP<sup>82</sup> et 6-31G\*\*<sup>223, 224</sup>. Pour toutes les optimisations géométriques, les interactions de van der Waals à longue portée ont été prises en compte avec la correction semi-empirique D3 de Grimme combinée à l'amortissement Becke-Johnson D3(BJ)<sup>109</sup>. Il a été vérifié que la base pob-TZVP associée aux fonctionnelles PBE0-D3 et PBE-D3 permet de reproduire correctement les structures de l'imidazole et du CO<sub>2</sub> ainsi que les interactions entre ces deux molécules. Les résultats de l'interaction imidazole-CO<sub>2</sub> issus des deux codes CRYSTAL et GAUSSIAN ont été comparés à des résultats antérieurs. Les niveaux de Fermi pour les systèmes moléculaires ont été assimilés aux niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO).

Dans un premier temps et afin de mettre en place la procédure qui sera suivie par la suite pour des systèmes plus complexes, la méthode ONIOM<sup>225</sup> du code GAUSSIAN16<sup>226</sup> a été employée pour la recherche des interactions les plus pertinentes entre les molécules et la surface des nanomatériaux. Cette méthode a permis de modéliser nos systèmes à deux niveaux de calculs différents dans le but de limiter le coût de calcul. Au vue de la complexité de l'implémentation de la correction semi-empirique D3 dans la méthode ONIOM, la fonctionnelle wB97XD<sup>227</sup> a donc été utilisée car elle inclut les forces de dispersion pour tenir compte de manière adéquate

des interactions non covalentes <sup>228</sup>. La méthode semi-empirique PM6 a été employée pour modéliser le deuxième niveau de calcul. Des hydrogènes ont été rajoutés aux extrémités des nanomatériaux carbonés.

Les nanomatériaux ont été construits à l'aide du code CRYSTAL en utilisant les mêmes supercellules de  $5 \times 6$  (60 atomes), de  $3 \times 3$  (96 atomes) et  $6 \times 6$  (120 atomes) pour le graphène, SWNT(8,0) et SWNT(5,5) respectivement. Dans un premier lieu, leurs géométries optimisées ont été calculées en utilisant la méthode wb97XD/6-31G\*\*. Ensuite, la méthode ONIOM a été appliquée au niveau théorique (wb97XD/6-31G\*\*:*PM6*) pour étudier l'interaction de l'imidazole avec la surface des nanomatériaux, puis l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les nanotubes de carbone fonctionnalisés par l'imidazole. Les conditions aux limites périodiques n'ont donc pas été prises en compte, cependant des calculs périodiques ont été faits avec le code CRYSTAL en partant des géométries optimisées avec le code GAUSSIAN. Les calculs ont permis d'obtenir les géométries les plus stables et de révéler des paramètres clés qui guident le processus d'adsorption.

Le logiciel Multiwfn <sup>229</sup> a aussi été utilisé pour tracer les orbitales des systèmes moléculaires, avec un ajustement du rapport d'échelle de la courbe DOS de 130/200 eV et un élargissement gaussien de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de 0.100 eV.

Avec le code CRYSTAL, le graphène, le SWNT(8,0) et le SWNT(5,5) ont été modélisés en utilisant une supercellule de  $5 \times 6$  (60 atomes), de  $3 \times 3$  (96 atomes) et  $6 \times 6$  (120 atomes), respectivement. La sélection de l'échantillonnage  $\vec{k}$  est essentielle pour avoir une bonne description du graphène et des SWNTs <sup>230</sup> (voir chapitre 1). 6, 7 et 74 vecteurs  $\vec{k}$  ont donc été employés pour modéliser les SWNT (8,0), SWNT(5,5) et le graphène, respectivement. Pour les optimisations géométriques et l'évaluation des énergies de Fermi, la grille  $12 \times 12$  Monkhorst-Pack/Gilat de points  $k$  a été appliquée pour représenter la zone de Brillouin pour le graphène et le SWNT(5,5), et la grille  $10 \times 10$  pour SWNT(8,0) et les systèmes 2D. Pour les densités d'état (DOS) et les structures de bande, des grilles plus denses  $50 \times 50$  et  $12 \times 12$  ont été utilisées respectivement pour les SWNTs et le graphène. Les structures de bande des systèmes contenant du graphène sont décrites sur le chemin réciproque de la zone de Brillouin  $\Gamma - M - K - \Gamma$  où  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $M = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $K = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ . Pour les systèmes à base de SWNTs, le chemin  $\Gamma - K$  est suivi avec  $K = \frac{\pi}{a}$  et  $a$  est le paramètre de maille. La convergence SCF des systèmes

SWNT(8,0) a été obtenue en utilisant LEVSHIFT<sup>5</sup> 10 1. Les troncatures des termes de Coulomb et d'échange ont été contrôlées par cinq seuils : 11,11,11,15 et 30. Pour le SWNT(5,5), la valeur par défaut des tolérances de troncature a été utilisée (voir le manuel CRYSTAL dans la Réf. <sup>79</sup> pour les détails exacts). Pour les systèmes comprenant du graphène, la convergence énergétique SCF est obtenue en utilisant le mélange quadratique d'Anderson<sup>6</sup>. La surface de Fermi est habillée d'une fonction gaussienne de 0.005 Hartree pour les systèmes graphène et SWNT(5,5). Dans tous nos calculs, FMIXING<sup>7</sup> 20 a été utilisé et les seuils de convergence de l'énergie SCF ont été fixés à  $10^{-7}$  (valeur par défaut),  $10^{-9}$  et  $10^{-9}$  Hartree pour le SWNT(8,0), le SWNT(5,5) et le graphène, respectivement. Le transfert de charge net ( $\Delta q$ ) a été calculé à l'aide de l'analyse de population de Mulliken <sup>122</sup>. L'énergie de liaison a été calculée pour chaque structure en interaction en tenant compte de la BSSE et de la distorsion géométrique, en utilisant la correction de contreponds <sup>85, 231</sup> (voir l'Eq 1.54 dans le chapitre 1).

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1. Nanomatériaux carbonés (CRYSTAL)

Dans un premier temps, les paramètres structuraux tels que les longueurs de liaison du graphène, du SWNT(5,5) et du SWNT(8,0) ont été étudiés à l'aide des méthodes DFT et du code CRYSTAL. La figure 3.1 montre les structures géométriques en zigzag SWNT(8,0) et armchair SWNT(5,5). Deux types différents de liaisons sont identifiés dans les SWNTs : d'axe  $d_{C-C(a)}$  et de circonférence du nanotube  $d_{C-C(c)}$ . Les paramètres structuraux entièrement optimisés sont indiqués dans le tableau 3.1.

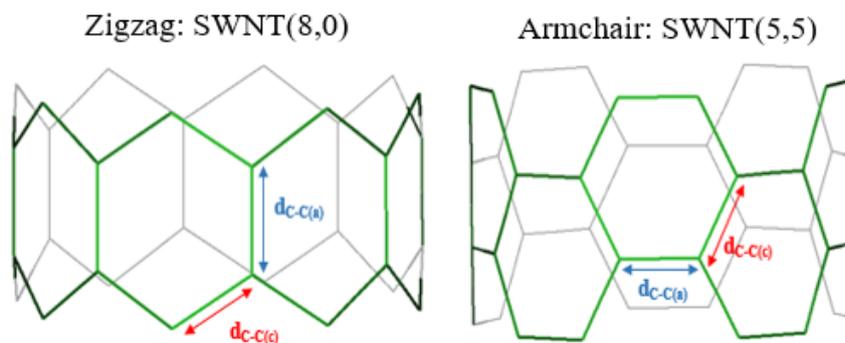


Figure 3.1 : géométries des nanotubes SWNT(8,0) zigzag et SWNT(5,5) armchair avec deux types de liaisons :  $d_{C-C(a)}$  et  $d_{C-C(c)}$ .

<sup>5</sup> Ajout d'un décalage d'énergie négative aux éléments diagonaux de la matrice de Fock/KS.

<sup>6</sup> Mélange des dérivés de la matrice de Fock/KS.

<sup>7</sup> Mélange des dérivés de la matrice de Fock/KS à partir des itérations n et n-1 par un pourcentage donné.

Le tableau 3.1 résume la comparaison entre les valeurs expérimentales, les travaux antérieurs et les paramètres optimisés des nanomatériaux carbonés, à savoir les longueurs de liaison C-C (Å), le paramètre de maille  $a$  (Å), le diamètre  $d_t$  (Å) et la bande interdite  $E_g$  (eV). D'après les résultats présentés dans le tableau 3.1, les liaisons  $d_{C-C}$  sont allongées dans les SWNTs par rapport au graphène. Pour le graphène, la longueur  $d_{C-C}$  calculée par la méthode PBE-D3/pob-TZVP est la plus proche de la valeur expérimentale.

*Table 3.1: comparaison des paramètres du graphène et des SWNT(8,0) zigzag et SWNT(5,5) armchair : liaison C-C ( $d_{C-C}$  du graphène,  $d_{C-C(a)}$  d'axe des SWNTs,  $d_{C-C(c)}$  de la circonférence des SWNTs (Å)), diamètre  $d_t$  (Å), paramètre de maille  $a$  (Å), énergie de gap (eV).*

Système	Méthodes	Longueur de liaison $d_{C-C}$ (Å)		$d_t$ (Å)	$a$ (Å)	$E_g$ (eV)
		$d_{C-C(a)}$	$d_{C-C(c)}$			
Graphène	PBE-D3/6-31G**	1.429		-	2.475	0
	PBE-D3/pob-TZVP	1.420			2.460	0
	PBE0-D3/pob-TZVP	1.411			2.444	0
	Exp <sup>232</sup>	1.420			2.459	0
SWNT(5,5)	PBE-D3/6-31G**	1.434	1.432	6.899	2.475	0.000
	PBE-D3/pob-TZVP	1.423	1.424	6.849	2.459	0.000
	PBE0-D3/6-31G**	1.422	1.424	6.851	2.457	0.000
	PBE0-D3/pob-TZVP	1.414	1.414	6.810	2.443	0.000
	B3LYP/6-1111G(d) <sup>233</sup>	1.423	1.432	6.877	2.458	
SWNT(8,0)	PBE-D3BJ/6-31G**	1.422	1.440	6.393	4.282	0.584
	PBE-D3/pob-TZVP	1.414	1.430	6.351	4.256	0.583
	PBE0-D3BJ/6-31G**	1.412	1.430	6.349	4.252	1.578
	PBE0-D3/pob-TZVP	1.404	1.421	6.310	4.227	1.570
	B3LYP <sup>234</sup>			6.410		1.283
	Diagramme de Katura <sup>235</sup>					1.990
Exp <sup>181</sup>			6.350		1.598	

Pour une meilleure compréhension de la nature de l'interaction du CO<sub>2</sub> avec l'imidazole, une étude complète des interactions possibles entre les deux molécules a été réalisée avec CRYSTAL comme dans la Réf <sup>236</sup>. Cette étape permet de vérifier que les calculs du code CRYSTAL reproduisent bien les résultats DFT obtenus avec un code non périodique. Trois structures d'équilibre ont été trouvées, notées dans cette thèse Im-CO<sub>2</sub> I, Im-CO<sub>2</sub> II et Im-CO<sub>2</sub> III. Deux structures résultent d'une interaction de type empilement  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) : la première, notée Im-CO<sub>2</sub> I (voir la figure 3.2), correspond à une géométrie globale dans le plan du complexe imidazole-CO<sub>2</sub>, avec l'atome de carbone du CO<sub>2</sub> en face de l'atome d'azote sans H de l'imidazole. La seconde est notée Im-CO<sub>2</sub> II (voir la figure 3.2).

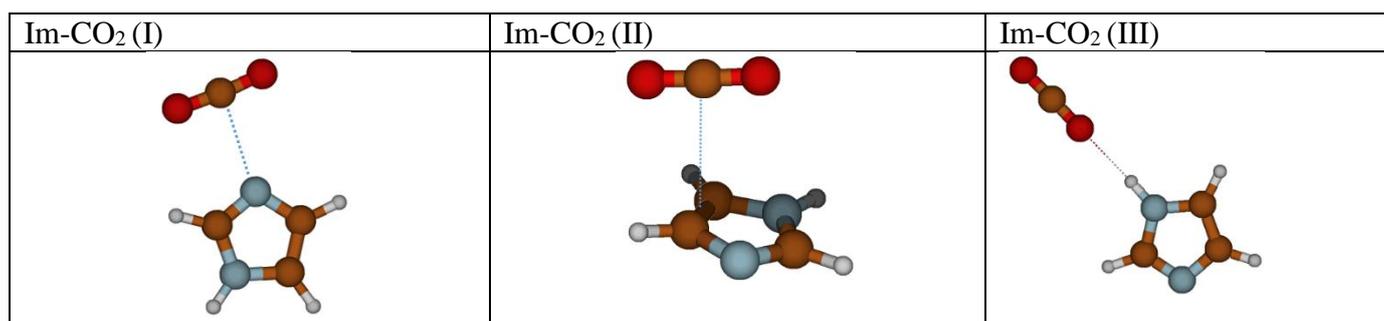


Figure 3.2: trois géométries stables du système imidazole-CO<sub>2</sub> obtenues au niveau théorique PBE0-D3/pob-TZVP.

C'est une organisation hors du plan dans laquelle l'atome de carbone du CO<sub>2</sub> est situé au-dessus de la liaison C-C du cycle de l'imidazole. La troisième structure, Im-CO<sub>2</sub> III (voir la figure 3.2), présente une interaction entre l'un des atomes d'oxygène du CO<sub>2</sub> et l'atome d'hydrogène du groupe amino de l'imidazole, formant une liaison hydrogène de type  $\sigma$ . Les énergies de liaison pour ces trois géométries ont été calculées et comparées avec des travaux antérieurs (voir le tableau 3.2).

Table 3.2 : comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP avec des travaux antérieurs<sup>236, 237</sup>. Les géométries optimales sont présentées dans la figure 3.2.

Système	$E_b$ (kJ/mol) Ce travail	$E_b^a$ (kJ/mol) Travaux antérieurs	$d_m$ (Å) Ce travail	$d_m^b$ (Å) Travaux antérieurs
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)	-20.58	-20.23	2.68	2.78
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)*	-19.65		2.66	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)	-10.45	-14.36	3.00	3.09
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)*	-10.49	-11.10 <sup>c</sup>	2.99	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)	-9.33	-9.65	2.16	2.13
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)*	-9.16	-9.30 <sup>c</sup>	2.16	2.26 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> CCSD(T)-F12/VTZF12+ BSSE<sup>236</sup>, <sup>b</sup> MP2/aug-cc-pVTZ<sup>236</sup>, <sup>c</sup> PBE-D3/aug-cc-pVTZ<sup>237</sup>.

Les résultats du tableau 3.2 indiquent que les valeurs obtenues par PBE0-D3/pob-TZVP et par PBE-D3/pob-TZVP sont similaires. L'inclusion du terme de dispersion de Grimme est très importante pour une description précise de l'interaction entre l'imidazole et le CO<sub>2</sub>, de sorte que les résultats actuels sont du même ordre de grandeur que les valeurs calculées précédemment<sup>236, 237</sup>. A notre connaissance, il n'y a aucune donnée expérimentale liée au système imidazole-CO<sub>2</sub>. La géométrie la plus stable est Im-CO<sub>2</sub> I, avec  $E_b = 20.58$  kJ/mol et une distance minimale entre les fragments  $d_m = 2.68$  Å avec la méthode PBE0-D3/pob-TZVP, favorisée par un

mécanisme donneur-accepteur d'électrons faible de l'imidazole vers le CO<sub>2</sub> via l'interaction entre l'atome de carbone du CO<sub>2</sub> et l'atome d'azote de l'hétérocycle. La structure Im-CO<sub>2</sub> II est plus stable que celle de Im-CO<sub>2</sub> III.

### 3.2. Utilisation du code GAUSSIAN et de la méthode ONIOM

La méthode ONIOM (en anglais : Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) a été développée par Morokuma<sup>238, 239</sup>. Cette approche permet de réduire le temps de calcul pour les systèmes étendus en les divisant en deux ou trois régions différentes qui sont traitées à des niveaux de calculs différents. Les différents résultats sont ensuite automatiquement combinés pour donner les résultats finaux.

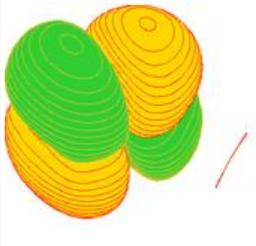
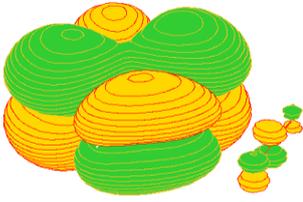
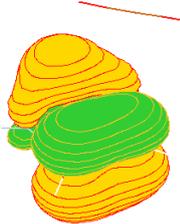
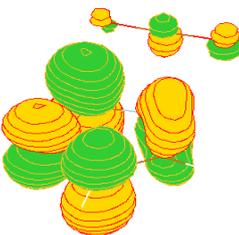
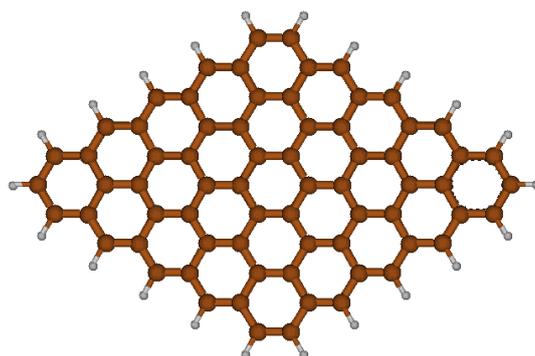
Im-CO <sub>2</sub> (I)		
	HOMO, E=-6.60 eV	LUMO, E=0.92 eV
Im-CO <sub>2</sub> (II)		
	HOMO, E=-6.56 eV	LUMO, E=0.94 eV
Im-CO <sub>2</sub> (III)		
	HOMO, E=-6.23 eV	LUMO, E=0.51 eV

Figure 3.3: orbitales frontières (HOMO et LUMO) des trois géométries stables du système imidazole-CO<sub>2</sub> obtenues au niveau théorique wB97XD/6-31G\*\* à l'aide de GAUSSIAN.

Cette méthode a été adoptée dans le cadre de cette thèse, afin d'obtenir un point de départ pour la recherche des interactions les plus pertinentes entre les systèmes moléculaires et les nanomatériaux.

Sabine Mohammadi a effectué dans le cadre de son stage de Master 1, l'étude de l'interaction entre le graphène et l'imidazole, puis l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur le graphène fonctionnalisé par l'imidazole. Dans un premier lieu, une étude des optimisations de géométries a été effectuée pour les systèmes isolés, à savoir : CO<sub>2</sub>, imidazole, graphène, en utilisant la méthode wB97XD/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN. L'interaction entre l'imidazole et le CO<sub>2</sub> a ensuite été investiguée et 3 géométries optimisées ont été trouvées comme celles présentées précédemment dans la figure 3.2. Les orbitales frontières des 3 complexes Imidazole-CO<sub>2</sub> sont illustrées dans la figure 3.3. Cette figure montre que les orbitales HOMO des complexes imidazole-CO<sub>2</sub> sont localisées sur la molécule d'imidazole, alors que les orbitales LUMO correspondantes se répartissent sur deux monomères dans Im-CO<sub>2</sub> I et Im-CO<sub>2</sub> II. Elles sont localisées sur le CO<sub>2</sub> dans Im-CO<sub>2</sub> III.



*Figure 3.4: la géométrie optimisée de la structure du graphène avec l'addition des hydrogènes aux extrémités, calculée au niveau wB97XD/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.*

Deux géométries stables ont été trouvées pour la capture du CO<sub>2</sub> sur le graphène fonctionnalisé correspondant à seulement 2 géométries parmi les 3 géométries stables trouvées pour le complexe imidazole-CO<sub>2</sub> isolé (voir la figure 3.5). La présence des hydrogènes aux extrémités du graphène pourrait empêcher l'obtention de la troisième géométrie correspondante à Im-CO<sub>2</sub> (II).

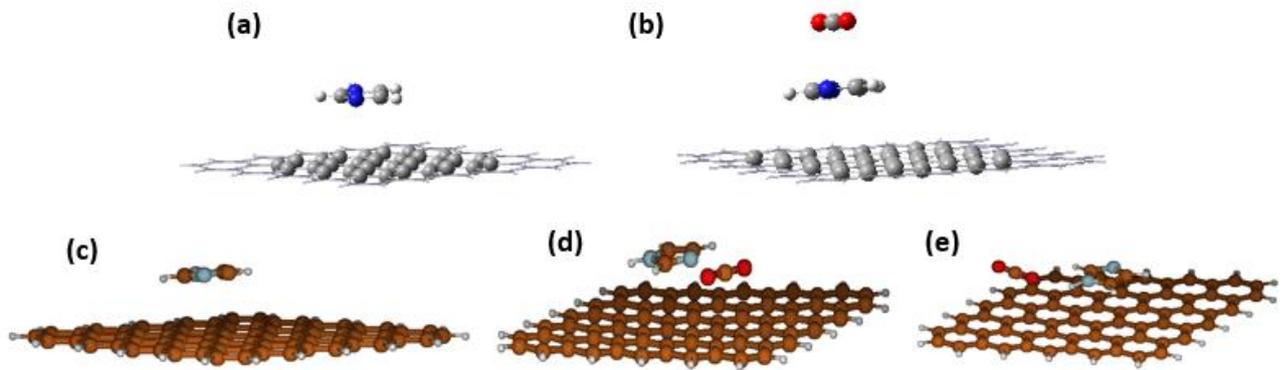


Figure 3.5 : exemples de l'application de la méthode ONIOM où les boules et les traits gris représentent le haut et le bas niveau de calcul, respectivement. (a) sur graphène-imidazole et (b) sur graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>. Les géométries optimisées (c) du graphène-imidazole et (d-e) des 2 interactions stables du complexe graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, calculées au niveau ONIOM (wB97XD/6-31G<sup>\*\*</sup>:PM6) à l'aide du code GAUSSIAN.

Les nanotubes de carbone SWNT(5,5) et SWNT(8,0) ont également été optimisés sans les conditions aux limites en utilisant la méthode wB97XD/6-31G<sup>\*\*</sup> à l'aide du code GAUSSIAN. Des hydrogènes ont été rajoutés aux extrémités de chaque nanotube afin de pouvoir les modéliser et les géométries optimisées sont présentes dans la figure 3.6.

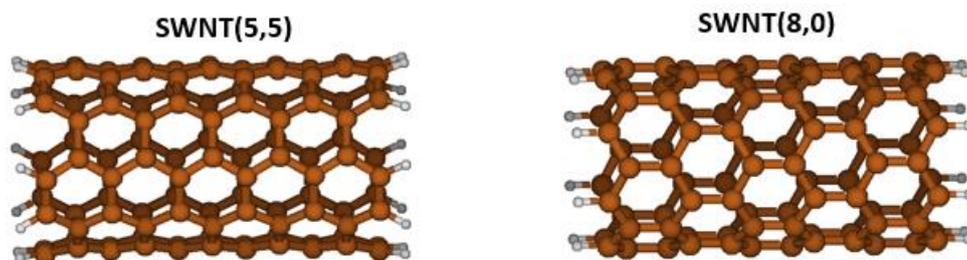


Figure 3.6 : géométries optimisées des SWNT(5,5) et SWNT(8,0) calculées au niveau wB97XD/6-31G<sup>\*\*</sup> à l'aide du code GAUSSIAN.

L'interaction la plus pertinente entre l'imidazole et la surface des SWNT(5,5) et SWNT(8,0) a aussi été cherchée, suivie de la capture de la molécule CO<sub>2</sub> sur les SWNTs fonctionnalisés. Une seule géométrie de capture du CO<sub>2</sub> a été obtenue sur la surface des SWNTs fonctionnalisés par

l'imidazole pour chaque nanotube, zigzag ou armchair (voir la figure 3.7).

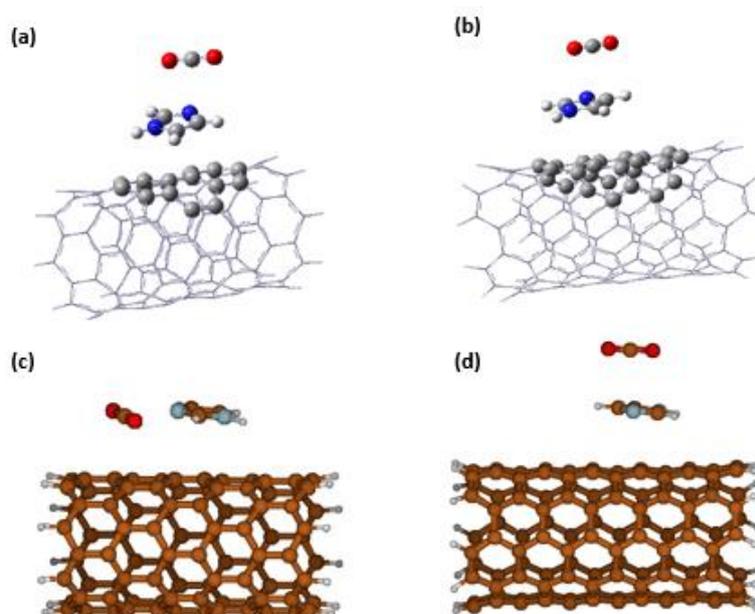


Figure 3.7 : application de la méthode ONIOM où les boules et les traits gris représentent le haut et le bas niveau de calcul, respectivement. (a) sur le SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> et (b) sur le SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub>. Les géométries optimisées (c) du SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> et (d) du SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> calculées au niveau ONIOM (wB97XD/6-31G\*\*:*PM6*) à l'aide du code GAUSSIAN.

Les résultats de cette partie ont été utilisés comme des points de départ pour la recherche des géométries les plus stables pour les calculs effectués avec le code CRYSTAL qui prend en compte les conditions aux limites périodiques.

### 3.4. Les interactions du complexe CO<sub>2</sub>-imidazole avec les nanomatériaux de carbone (CRYSTAL)

Les géométries de tous les systèmes ont été entièrement optimisées avec le code CRYSTAL. Dans un premier temps, les interactions possibles du CO<sub>2</sub> avec les surfaces des nanomatériaux de carbone avant fonctionnalisation ont été étudiées. Pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les surfaces du graphène et des SWNTs, les structures les plus stables sont de type empilement  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) et sont nommées : graphène-CO<sub>2</sub> (G-I), SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub> (55-I) et SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub> (80-I) dans la figure 3.8.

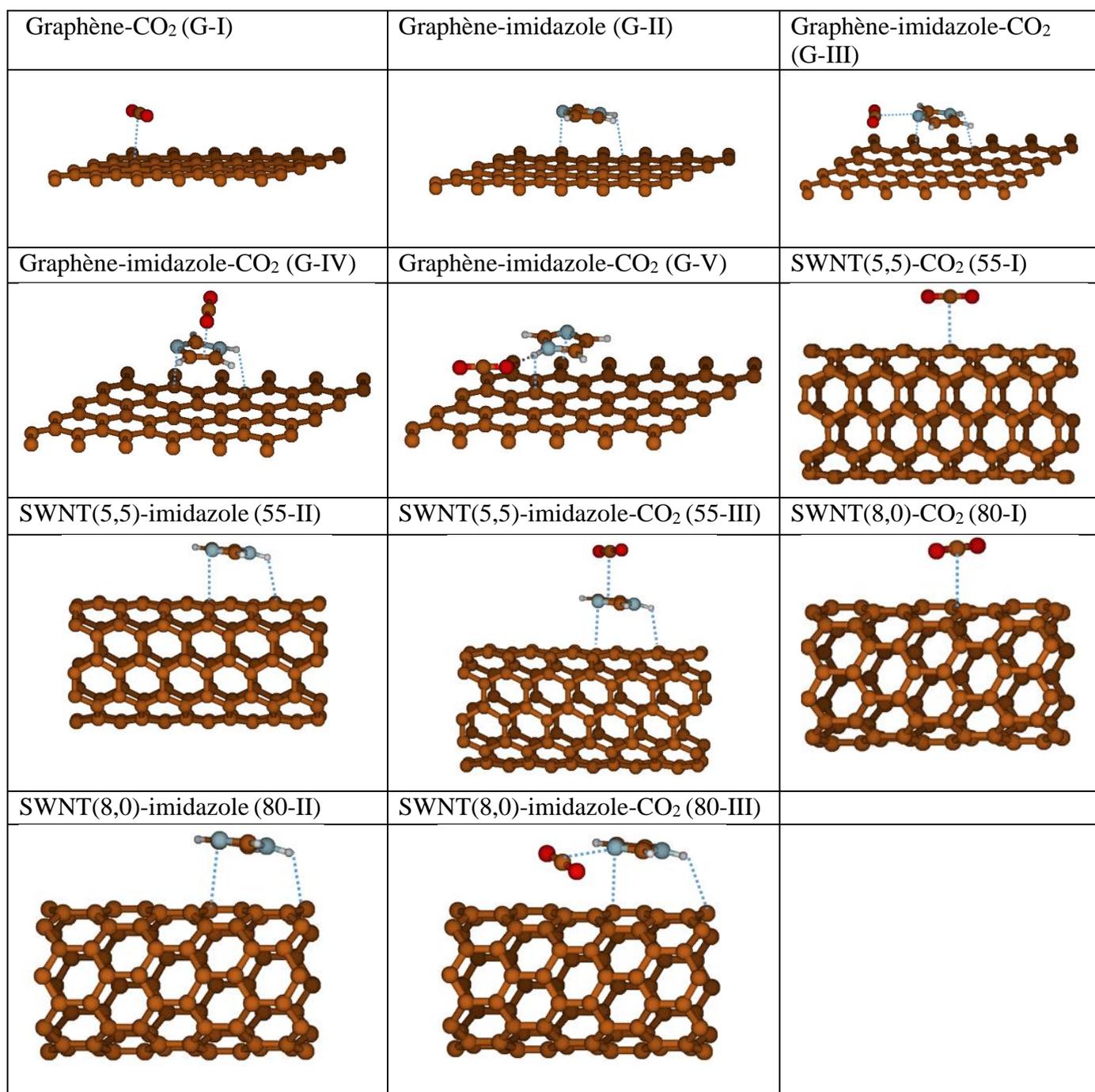


Figure 3.8 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et PBE-D3/pob-TZVP (pour seulement le SWNT(5,5) incluant tous ses systèmes).

La fonctionnalisation non covalente des nanomatériaux de carbone par la molécule d'imidazole a été étudiée en partant des calculs issus de la méthode ONIOM. Dans toutes les structures ré-optimisées, l'imidazole est parallèle aux surfaces du graphène et des SWNTs en raison des interactions d'empilement  $\pi - \pi$ . Ensuite, les adsorptions de la molécule de CO<sub>2</sub> sur les SWNTs fonctionnalisés et le graphène fonctionnalisé ont été étudiées. Afin d'obtenir la structure la plus

stable du CO<sub>2</sub> adsorbé sur le graphène fonctionnalisé (complexe graphène-imidazole G-II), différents types de géométries d'adsorption initiales ont été considérées. Trois structures optimisées imidazole-CO<sub>2</sub> sur la surface du graphène ont été trouvées, correspondant aux trois structures d'interaction possibles entre les fragments imidazole et CO<sub>2</sub> discutées dans la section précédente. Elles sont nommées respectivement G-III, G-IV et G-V dans ce travail.

*Table 3.3: comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir le chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP (pour le SWNT(8,0) et le graphène incluant tous les systèmes) et \*PBE-D3/pob-TZVP (pour le SWNT(5,5) et le graphène incluant tous les systèmes). Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 3.8.*

Système A-B or A-B-C	$E_b$ (kJ/mol) A+B or (A+B)+C	$E_b$ (kJ/mol) A+(B+C)	$d_m$ (Å) A+B	$d_m$ (Å) B+C
Graphene-CO <sub>2</sub> (G-I)	-14.38		3.02	
Graphene-CO <sub>2</sub> (G-I)*	-14.08		3.02	
PW91 <sup>240</sup>	-13.12			
rev-vdW-DF2 <sup>241</sup>	-15.9			
vdW-DF1 <sup>241</sup>	-24.3		3.4	
optB86b-vdW <sup>241</sup>	-24.7		3.2	
Exp (graphene/SiC(0001)) <sup>241</sup>	-26.2 ± 1.5			
Graphène-imidazole (G-II)	-19.78		2.77	
Graphène-imidazole (G-II)*	-19.14		2.73	
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)	-31.38	-30.13	2.88	2.76
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)*	-29.95	-27.97	2.84	2.73
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)	-11.98	-22.15	2.79	2.98
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)*	-11.80	-20.77	2.76	2.96
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)	-20.15	-34.71	3.07	2.10
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)*	-19.21	-35.84	3.06	2.10
SWNT(5,5)-CO <sub>2</sub> (55-I)*	-11.75		2.99	
LDA <sup>242</sup>	-10.52			
SWNT(5,5)-imidazole (55-II)*	-14.50		2.74	
SWNT(5,5)-imidazole-CO <sub>2</sub> (55-III)*	-11.07	-15.41	2.75	2.97
SWNT(8,0)-CO <sub>2</sub> (80-I)	-11.43		2.95	
SWNT(8,0)-imidazole (80-II)	-15.57		2.63	
SWNT(8,0)-imidazole-CO <sub>2</sub> (80-III)	-26.85	-19.93	2.81	2.87

\* PBE-D3/pob-TZVP

Contrairement au graphène, une seule structure SWNTs-imidazole/CO<sub>2</sub> est possible pour chaque type de SWNT. L'interaction de l'imidazole avec la surface des SWNTs dépend de la structure des SWNTs (zigzag ou armchair). Les interactions entre les SWNTs-imidazole (complexes SWNT(5,5)-imidazole (55-II) et SWNT(8,0)-imidazole (80-II)) avec la molécule de CO<sub>2</sub> sont de type  $\pi$ , avec une structure d'empilement pour les SWNT(5,5)-imidazole (55-III) et une structure plane pour SWNT(8,0)-imidazole (80-III), respectivement (voir figure 3.8).

Les énergies de liaison ( $E_b$  en kJ/mol) et les distances minimales ( $d_m$  en Å) pour tous les systèmes ont été calculées et reportées dans le tableau 3.3. Pour le graphène, les valeurs PBE et PBE0 sont très proches. Les interactions des molécules de CO<sub>2</sub> et d'imidazole avec la surface du graphène sont légèrement plus stables qu'avec les surfaces des SWNTs. Les résultats actuels sont en accord avec LDA pour SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub> et avec PW91 et rev-vdW-DF2 pour graphène-CO<sub>2</sub>. En accord avec le fait que PBE-D3 et vdW-DF2 donnent des distances et des énergies de liaison d'équilibre précises pour les atomes de gaz rares interagissant avec le graphène<sup>243</sup>. L'énergie de liaison déterminée expérimentalement n'est disponible que pour le CO<sub>2</sub> sur graphène/SiC(0001) et elle est supérieure d'environ 10 kJ/mol à nos valeurs. Cet écart pourrait être dû à la présence de substrat SiC(0001) qui pourrait apporter des interactions supplémentaires avec le CO<sub>2</sub>. Pour tous les matériaux carbonés, l'imidazole est plus fortement adsorbé que le CO<sub>2</sub>. Les distances minimales pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur les différentes surfaces sont d'environ 3 Å, alors que cette distance est d'environ 2.7 Å pour l'adsorption de l'imidazole.

Pour les systèmes G-III et 80-III, la distance entre le CO<sub>2</sub> et l'imidazole est plus grande que dans le système imidazole-CO<sub>2</sub> isolé. Dans ces structures, le CO<sub>2</sub> et l'imidazole interagissent simultanément avec la surface du graphène/SWNT (8,0) (voir les figures 3.2 et 3.8). Pour G-IV, G-V et 55-III, les distances sont légèrement plus courtes que dans le système imidazole-CO<sub>2</sub> (Im-CO<sub>2</sub> II et Im-CO<sub>2</sub> III).

L'énergie de liaison du CO<sub>2</sub> avec le graphène fonctionnalisé ou avec le SWNT(8,0) est plus importante que celle des nanomatériaux de carbone vierges correspondants. Dans les deux systèmes, la structure la plus stable, G-III ou 80-III, correspond à une géométrie optimisée où le CO<sub>2</sub> se situe par rapport à l'imidazole comme dans Im-CO<sub>2</sub> I, la conformation Im-CO<sub>2</sub> la plus stable ( $E_b = -20.58$  kJ/mol, voir le tableau 3.2). G-IV et 55-III correspondent à des géométries globales d'empilement  $\pi$  sans augmentation de l'énergie de liaison du CO<sub>2</sub> après fonctionnalisation. Dans la structure G-V, l'imidazole et le CO<sub>2</sub> forment une liaison hydrogène de type  $\sigma$  à la surface du graphène. Cette structure correspond à la plus forte liaison du complexe imidazole-CO<sub>2</sub> avec tous les matériaux carbonés étudiés dans ce travail,  $E_b = -34.71$  kJ/mol. L'interaction entre l'imidazole isolé et le CO<sub>2</sub> dans Im-CO<sub>2</sub> III a l'énergie de liaison la plus faible ( $E_b = -9.33$  kJ/mol), de sorte que le CO<sub>2</sub> et l'imidazole peuvent interagir davantage avec la surface du graphène qu'entre eux (voir les tableaux 3.2 et 3.3). Pour cette disposition géométrique, la liaison de la molécule de gaz n'est que faiblement augmentée par la fonctionnalisation.

Le graphène présente un caractère semi-métallique avec une dispersion linéaire des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi, tandis que le SWNT(5,5) a un caractère métallique et le SWNT(8,0) présente des propriétés semi-conductrices. Pour étudier les changements dans les structures électroniques du graphène et des SWNTs causés par l'adsorption des molécules sur leurs surfaces, les niveaux de Fermi ( $E_f$  en eV) et les bandes interdites d'énergie ( $E_g$  en eV) ont été calculés et rapportés dans le tableau 3.4.

Table 3.4 : les niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 3.2 et 3.8. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO.

Système	$E_f$ (eV)	$E_f - E_f(0)$ (eV)	$E_f - E_f(II)$ (eV)	$E_g$ (eV)
CO <sub>2</sub>	-10.7252	-	-	11.7521
CO <sub>2</sub> *	-9.0689	-	-	8.6425
Imidazole	-6.1671	0	-	7.7999
Imidazole*	-5.0463	0	-	5.4592
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)	-6.4060	-0.2389	-	7.7918
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)*	-5.3156	-0.2693	-	5.4451
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)	-6.4921	-0.3250	-	7.6702
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)*	-5.4012	-0.3549	-	5.2447
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)	-6.0058	0.1613	-	6.3921
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)*	-4.8891	0.1572	-	3.8381
Graphène	-3.4697	0	-	0
Graphène*	-3.3652	0	-	0
Graphène-CO <sub>2</sub> (G-I)	-3.5321	-0.0624	-	0
Graphène-CO <sub>2</sub> (G-I)*	-3.4326	-0.0674	-	0
Graphène-imidazole (G-II)	-3.5976	-0.1279	0	0
Graphène-imidazole (G-II)*	-3.5007	-0.1355	0	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)	-3.6311	-0.1614	-0.0335	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)*	-3.5367	-0.1716	-0.0361	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)	-3.6768	-0.2072	-0.0792	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)*	-3.5892	-0.2240	-0.0885	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)	-3.5944	-0.1247	0.0032	0
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)*	-3.4972	-0.1320	0.0035	0
SWNT(5,5) (55-0)*	-3.3141	0	-	0
SWNT(5,5)-CO <sub>2</sub> (55-I)*	-3.3580	-0.0440	-	0
SWNT(5,5)-imidazole (55-II)*	-3.3519	-0.0378	0	0
SWNT(5,5)-imidazole-CO <sub>2</sub> (55-III)*	-3.4038	-0.0897	-0.0519	0
SWNT(8,0) (80-0)	-4.2250	0	-	1.5716
SWNT(8,0)-CO <sub>2</sub> (80-I)	-4.2865	-0.0615	-	1.5728
SWNT(8,0)-imidazole (80-II)	-4.2754	-0.0504	0	1.5619
SWNT(8,0)-imidazole-CO <sub>2</sub> (80-III)	-4.2982	-0.0733	-0.0228	1.5621

\*PBE-D3/pob-TZVP

Les transferts de charge ( $\Delta q$ ) entre les fragments ont également été déterminés à l'aide des analyses de Mulliken et les valeurs sont données dans le tableau 3.5. La physi-adsorption devrait impacter à la fois les niveaux électroniques des surfaces des matériaux et ceux des adsorbats<sup>118</sup>. L'adsorption des molécules à la surface du graphène et du SWNT(5,5) n'ouvre pas de bande interdite entre les bandes de valence et de conduction, indiquant que les adsorptions moléculaires ne provoquent que des perturbations faibles sur les structures électroniques des nanomatériaux de carbone. Pour le SWNT(8,0) semi-conducteur,  $E_g$  n'augmente que de 0.0012 eV avec l'adsorption de CO<sub>2</sub> et diminue de 0.0097 eV avec sa fonctionnalisation par l'imidazole. Les variations faibles de la bande interdite résultent des différences importantes entre les énergies des HOMO et LUMO dans les molécules, soit respectivement 11.7521 eV et 7.7999 eV pour les géométries d'équilibre du CO<sub>2</sub> et de l'imidazole. La différence HOMO-LUMO est la plus importante dans le CO<sub>2</sub> et implique une variation de bande interdite plus faible du système global lorsque le CO<sub>2</sub> est adsorbé.

*Table 3.5 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 3.2 et 3.8.*

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)	$\Delta q(C)$ (e)
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)	0.02703	-0.02703	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> I)*	0.03689	-0.03689	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)	0.04901	-0.04901	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> II)*	0.05526	-0.05526	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)	-0.00463	0.00463	
Imidazole-CO <sub>2</sub> (Im-CO <sub>2</sub> III)*	-0.00537	0.00537	
Graphène-CO <sub>2</sub> (G-I)	0.08377	-0.08377	
Graphène-CO <sub>2</sub> (G-I)*	0.08784	-0.08784	
Graphène-imidazole (G-II)	0.08485	-0.08485	
Graphène-imidazole (G-II)*	0.08952	-0.08952	
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)	0.14526	-0.05592	-0.08934
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-III)*	0.15167	-0.05260	-0.09907
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)	0.09170	-0.04019	-0.05151
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-IV)*	0.09695	-0.03824	-0.05870
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)	0.15138	-0.07817	-0.07322
Graphène-imidazole-CO <sub>2</sub> (G-V)*	0.15700	-0.07944	-0.07756
SWNT(5,5)-CO <sub>2</sub> (55-I)*	0.08428	-0.08428	
SWNT(5,5)-imidazole (55-II)*	0.05139	-0.05139	
SWNT(5,5)-imidazole-CO <sub>2</sub> (55-III)*	0.06063	-0.00361	-0.05703
SWNT(8,0)-CO <sub>2</sub> (80-I)	0.07669	-0.07669	
SWNT(8,0)-imidazole (80-II)	0.06069	-0.06069	
SWNT(8,0)-imidazole-CO <sub>2</sub> (80-III)	0.10525	-0.03125	-0.0740

\*PBE-D3BJ/pob-TZVP

Selon les variations des bandes interdites, des niveaux de Fermi et des transferts de charges des différents systèmes, à savoir graphène/SWNT, graphène/CO<sub>2</sub>, graphène/SWNTs-imidazole, graphène/SWNTs-imidazole-CO<sub>2</sub>, l'effet de l'adsorption des molécules sur les structures électroniques du matériau s'avère faible. Cependant, des variations du niveau de Fermi ont été analysées. Les niveaux de Fermi sont systématiquement abaissés après chaque adsorption de molécule sur les surfaces du graphène ou du SWNTs, comme on peut le voir dans le tableau 3.4.

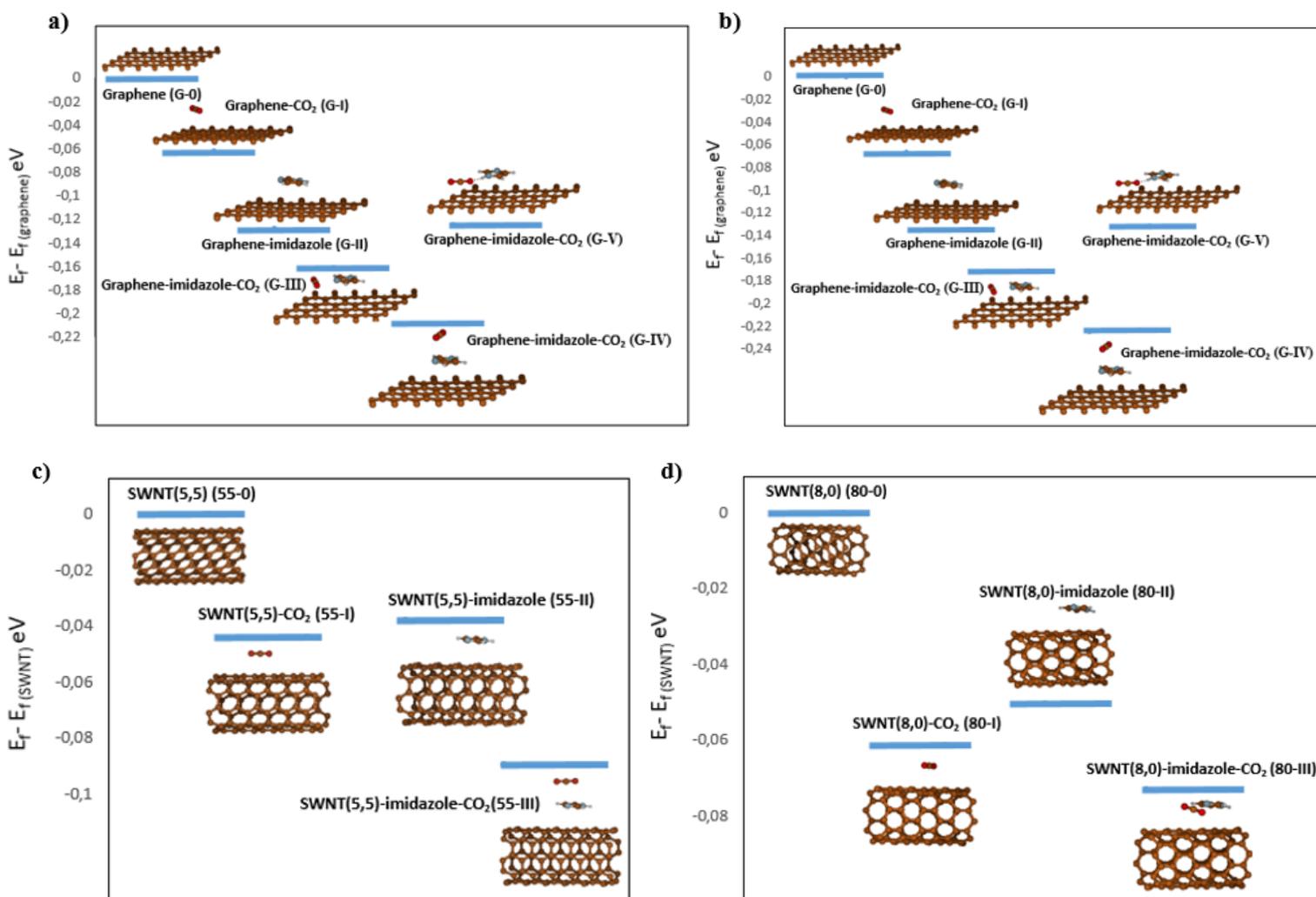


Figure 3.9 : variations des niveaux de Fermi: a) Graphène, graphène-CO<sub>2</sub>, graphène-imidazole et graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. b) Graphène, graphène-CO<sub>2</sub>, graphène-imidazole et graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP. c) SWNT(5,5), SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub>, SWNT(5,5)-imidazole et SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, d) SWNT(8,0), SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub>, SWNT(8,0)-imidazole et SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP .

La figure 3.9 montre la variation des niveaux de Fermi lors de l'adsorption du CO<sub>2</sub>, de l'imidazole et du complexe imidazole-CO<sub>2</sub> sur les surfaces graphène/SWNTs. La diminution du niveau de Fermi est plus importante dans les systèmes à base de graphène que dans ceux à base de SWNTs. Il en résulte un transfert d'électrons des nanomatériaux carbonés vers les molécules adsorbées (voir le tableau 3.5). Lorsque le niveau de Fermi diminue lors de l'adsorption de la molécule sur la surface du graphène, le graphène donne des électrons aux adsorbats. Le graphène est dopé p et la molécule est accepteur d'électrons. Le résultat obtenu pour le CO<sub>2</sub> sont en accord avec les travaux antérieurs<sup>244</sup>.

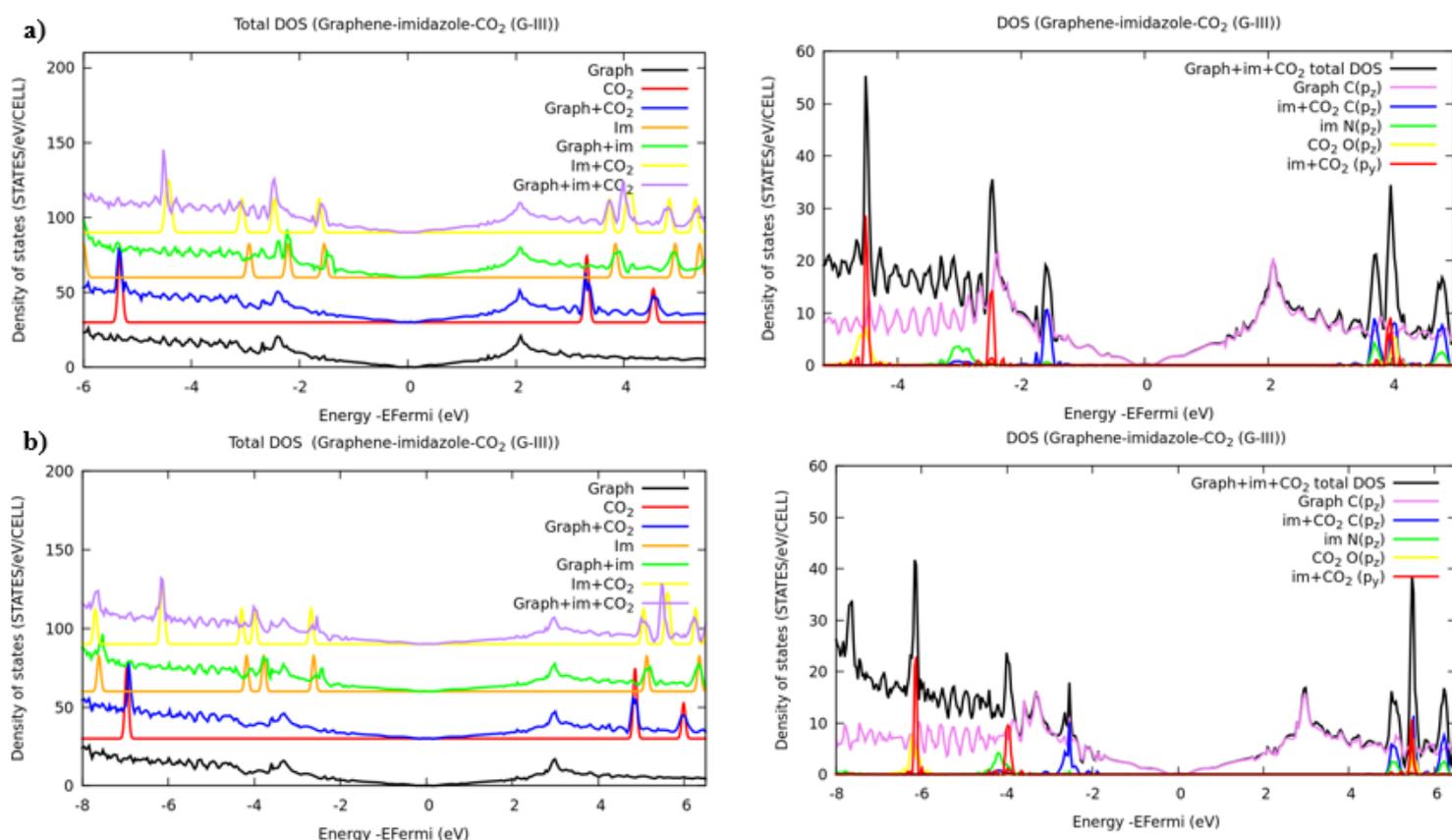


Figure 3.10 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, (la structure G-III), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour C<sub>p<sub>z</sub></sub> du graphène, C, N et O (les orbitales p<sub>z</sub> et p<sub>y</sub>) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Les différentes situations des variations du niveau de Fermi dans les trois systèmes graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> peuvent être comprises via l'analyse des variations de l'énergie de l'orbitale HOMO du système imidazole-CO<sub>2</sub> pour les 3 structures géométriques. Dans Im-CO<sub>2</sub>, les orbitales HOMO sont principalement composées de l'orbitale HOMO de l'imidazole isolé.

Dans Im-CO<sub>2</sub> I et Im-CO<sub>2</sub> II, les énergies HOMO diminuent par rapport à l'énergie HOMO de l'imidazole (voir tableau 3.4), indiquant que l'adsorption du CO<sub>2</sub> implique un transfert d'électrons de l'imidazole vers le CO<sub>2</sub>. Ceci est également confirmé par les valeurs des charges du tableau 3.5 pour les systèmes correspondants. Le transfert de charge augmente avec la diminution du niveau d'énergie de l'orbitale HOMO. On peut alors remarquer que le transfert de charge est plus efficace dans le type de liaison par empilement  $\pi$ - $\pi$  entre l'imidazole et le CO<sub>2</sub> dans Im-CO<sub>2</sub> II. Dans Im-CO<sub>2</sub> III, la situation est inversée, le CO<sub>2</sub> est un donneur d'électrons pour l'imidazole et le transfert d'électrons est plus faible en raison de la particularité de l'interaction de type liaison hydrogène. Cela se traduit par une augmentation plus faible de l'énergie de l'orbitale HOMO de 0.1613 eV et une charge nette de 0.0046e dans le CO<sub>2</sub>. Les variations du niveau de Fermi dans les systèmes G-III, G-IV et G-V (graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>) par rapport au système G-II (graphène-imidazole) suivent les mêmes tendances.

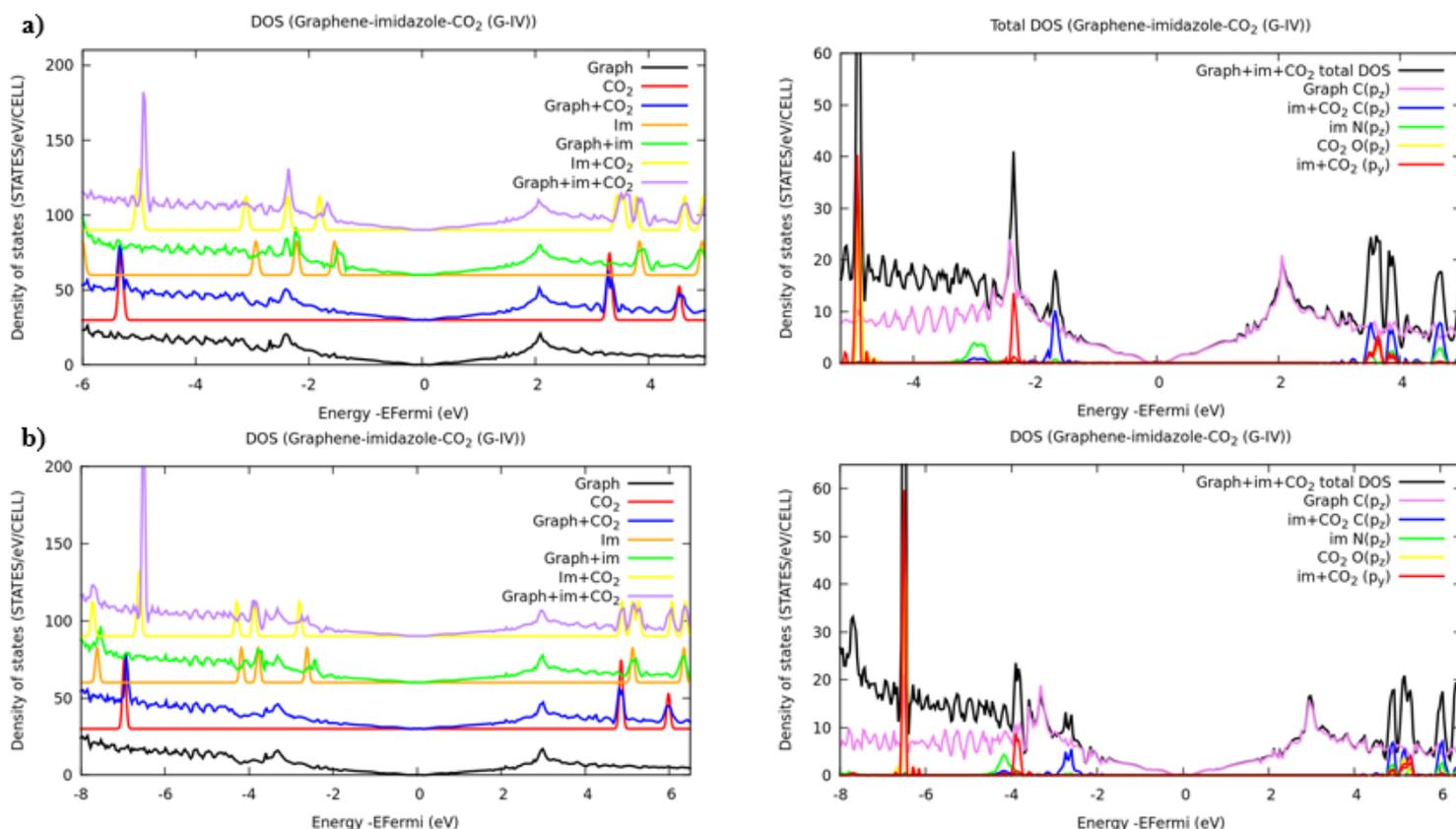


Figure 3.11 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, (la structure G-IV), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour C<sub>p<sub>z</sub></sub> du graphène, C, N et O (les orbitales p<sub>z</sub> et p<sub>y</sub>) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

L'analyse des répartitions de charge dans les systèmes G-III, G-IV et G-V à partir des valeurs du tableau 3.5 confirme que le graphène est dopé p, en accord avec les variations du niveau de Fermi. Les variations de charge par rapport à la situation où le CO<sub>2</sub> est rajouté au système graphène-imidazole peuvent être comprises différemment selon les géométries d'interaction entre l'imidazole et le CO<sub>2</sub>. Pour G-III et G-V, les molécules d'imidazole et de CO<sub>2</sub> sont approximativement dans le même plan et les deux interagissent avec le graphène de telle sorte que les deux peuvent attirer les électrons du graphène. Seuls de faibles transferts d'électrons existent entre l'imidazole adsorbé et le CO<sub>2</sub>. Dans le cas G-IV, la géométrie du complexe (voir la figure 3.8) est telle que le CO<sub>2</sub> interagit principalement avec l'imidazole uniquement, et la charge finale sur le CO<sub>2</sub> est presque identique à la charge du CO<sub>2</sub> dans Im-CO<sub>2</sub> II.

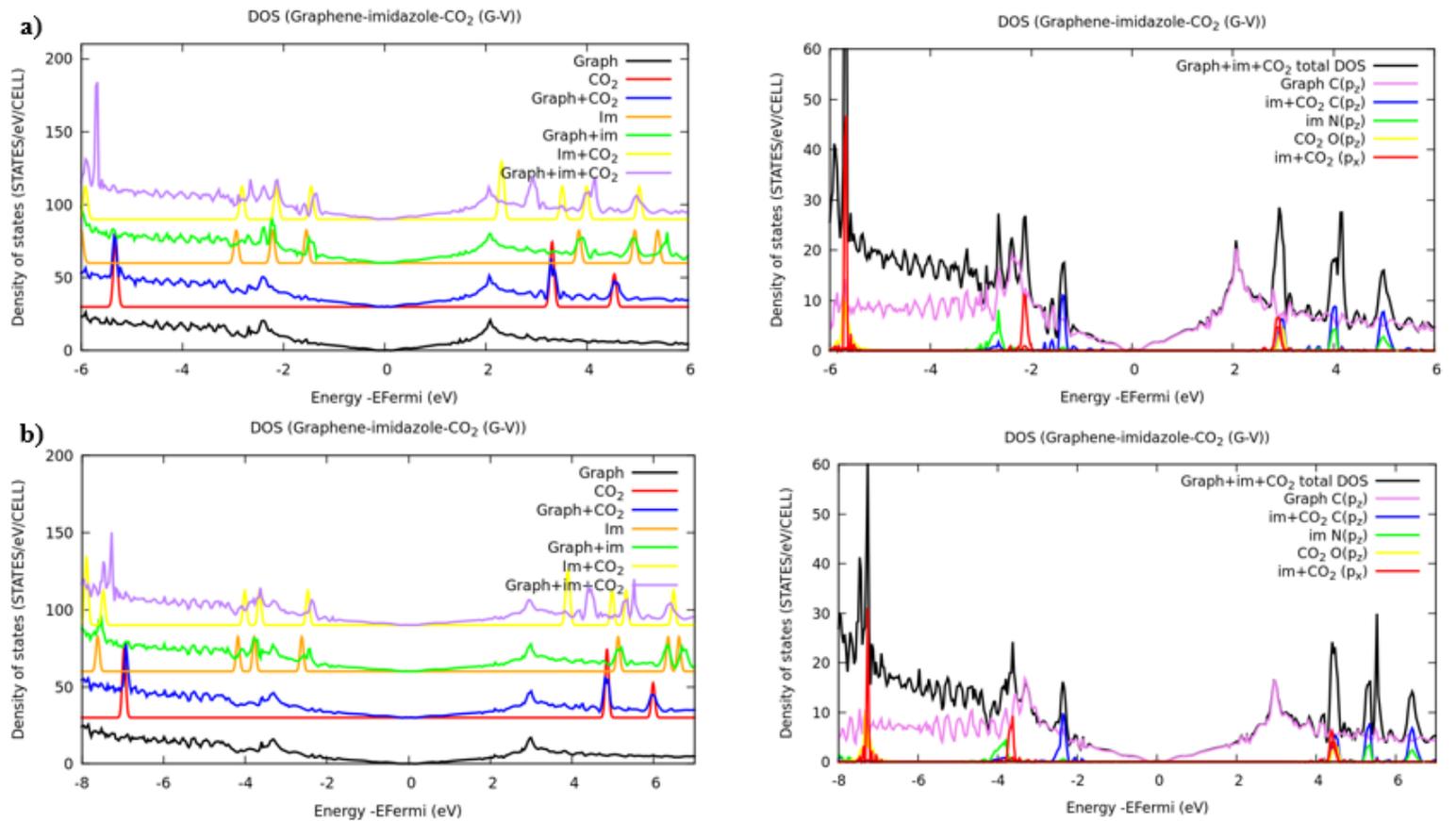


Figure 3.12 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, (la structure G-V), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour C<sub>p<sub>z</sub></sub> du graphène, C, N et O (les orbitales p<sub>z</sub> et p<sub>x</sub>) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Pour les systèmes incluant les SWNT, les variations des niveaux de Fermi avec l'adsorption de l'imidazole suivie de la capture du CO<sub>2</sub>, sont en accord avec les transferts de charge. Pour les deux SWNTs, l'adsorption du CO<sub>2</sub> après leurs fonctionnalisations par l'imidazole provoque une faible augmentation de la quantité de charge positive sur les SWNTs et un abaissement du niveau de Fermi. La charge positive est plus grande dans le SWNT(8,0) que dans le SWNT(5,5) pour les mêmes raisons géométriques que dans les systèmes contenant du graphène. L'abaissement du niveau de Fermi suit également les variations d'énergie de l'orbitale HOMO de l'imidazole selon les différentes géométries d'adsorption du CO<sub>2</sub>.

La densité totale d'états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> sont présentées dans les figures 3.10, 3.11 et 3.12 pour les configurations (G-III), (G-IV) et (GV) utilisant les fonctionnelles PBE et PBE0,

respectivement. Pour les systèmes SWNT(5,5)/SWNT(8,0), SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub>/SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub>, SWNT(5,5)-imidazole/SWNT(8,0)-imidazole et SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub>/SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub>, les DOS totales sont présentées dans la figure 3.13. Afin de mettre en évidence la contribution de chaque constituant des complexes, les orbitales moléculaires des fragments moléculaires (imidazole et CO<sub>2</sub>) ont également été calculées aux géométries d'équilibre en utilisant le code GAUSSIAN <sup>226</sup> aux niveaux PBE0-D3BJ/pob-TZVP et PBE-D3BJ/pob-TZVP et tracées à l'aide du logiciel Multiwfn.

Pour permettre d'attribuer facilement les orbitales moléculaires présentes dans les DOS du matériau, un décalage (fonction de travail) du spectre global des énergies moléculaires pour s'adapter au DOS du système étendu a été appliqué. L'orbitale HOMO-1 de l'imidazole (second pic vers les basses énergies) correspond à 2p<sub>y</sub> pour (G-III) et (G-IV), à 2p<sub>x</sub> pour (GV) et à 2p<sub>z</sub> pour (55-III) et (80- III). Pour des raisons de symétrie, cette orbitale n'interagit avec aucun état des matériaux et a servi de repère pour positionner les orbitales moléculaires par rapport au DOS. Les points de Dirac des systèmes du graphène ont été choisis comme référence énergétique. Les DOS montrent une bande interdite de 0 eV pour SWNT(5,5) et de 1,56 eV pour SWNT(8,0).

Les DOS totales sont projetées sur les orbitales atomiques (PDOS). Les contributions du C du graphène/SWNTs et des C, N et O de l'imidazole-CO<sub>2</sub> sont également représentées sur les figures 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13. Les pics des DOS totales trouvées par PBE0 sont plus éloignés que ceux de la PBE, en accord avec la valeur des bandes interdites en utilisant les deux fonctionnelles (voir les tableaux 3.1 et 3.4).

L'adsorption de l'imidazole sur le graphène/SWNTs provoque de nouveaux pics dans la région comprise entre -4 eV et -1.5 eV en dessous du niveau de Fermi. Le premier pic vers -1.5 eV correspond à l'orbitale HOMO de l'imidazole. L'ajout du CO<sub>2</sub> sur les complexes graphène/SWNTs-imidazole améliore légèrement la conductivité électrique des matériaux dopés.

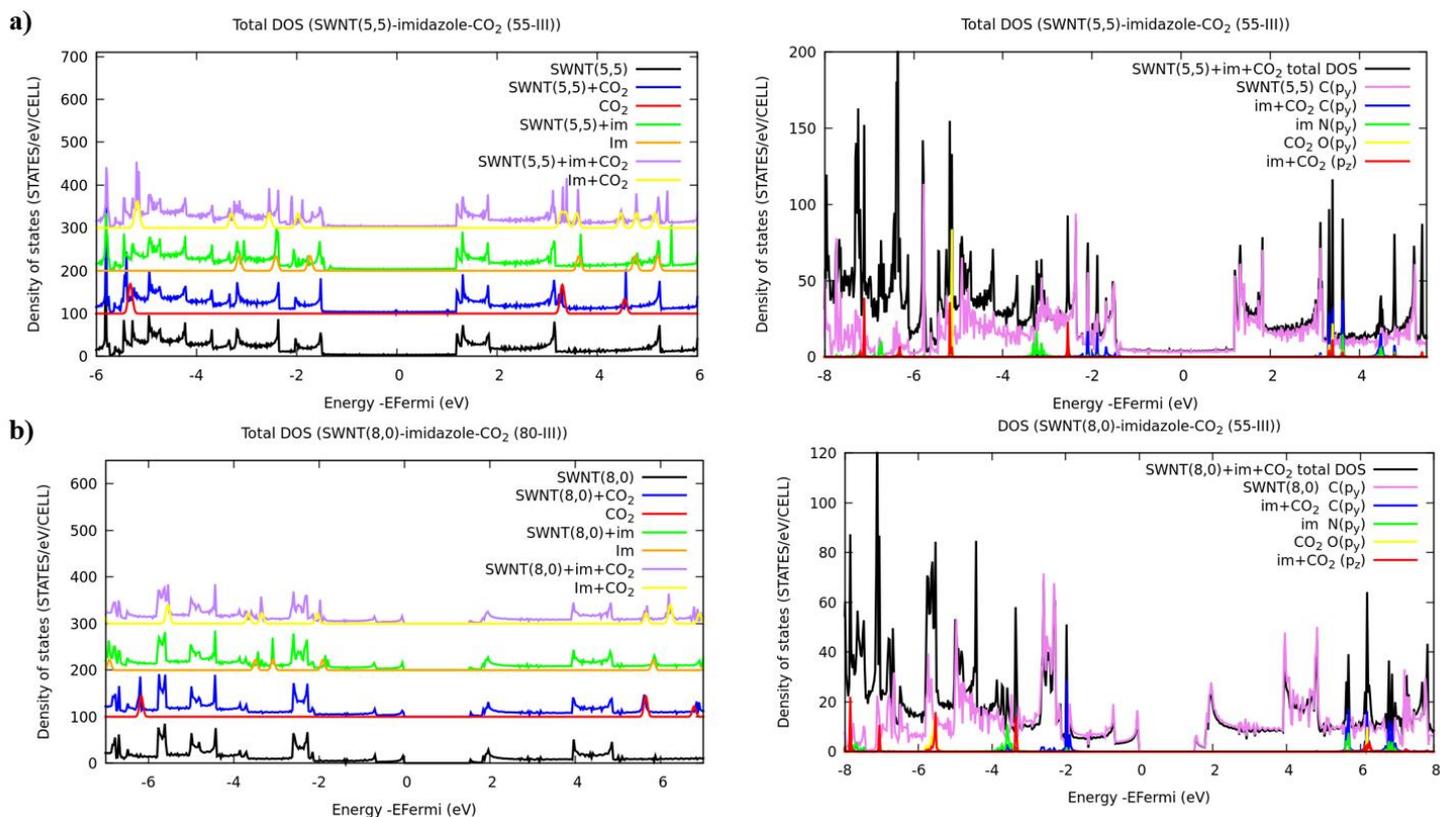


Figure 3.13 : densités totales des états (DOS) (a) du SWNT(5,5), du SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub>, du SWNT(5,5)-imidazole et du SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, (b) du SWNT(8,0), du SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub>, du SWNT(8,0)-imidazole et du SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour C p<sub>z</sub> des SWNTs, C, N et O (les orbitales p<sub>z</sub> et p<sub>y</sub>) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

#### 4. Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre concerne l'effet de l'adsorption de la molécule de CO<sub>2</sub> sur des nanomatériaux de carbone fonctionnalisés par l'imidazole. Ces complexes nanomatériaux-imidazole ont été choisis comme prototypes simples de capteurs du CO<sub>2</sub>. La question était d'explorer l'effet de l'imidazole comme molécule fonctionnalisante pour aider à la détection du CO<sub>2</sub>.

Trois types de nanomatériaux de carbone ont été considérés : semi-métallique (graphène), métallique (SWNT(5,5)) et semi-conducteur (SWNT(8,0)). Pour chaque cas, les physi-adsorptions du CO<sub>2</sub>, de l'imidazole et de l'imidazole-CO<sub>2</sub> ont été étudiées en optimisant la géométrie de toutes les structures et en calculant les propriétés électroniques (énergies de la bande interdite, niveaux de Fermi, charges de Mulliken).

Les principales conclusions sont que :

- Les résultats entre PBE-D3 et PBE0-D3 sont similaires.
- Toutes les physi-adsorptions conduisent à un dopage p des matériaux carbonés.
- La présence de l'imidazole sur le graphène et le SWNT(8,0) semi-conducteur aident la fixation de CO<sub>2</sub>, en générant des charges positives dans les matériaux, ce qui améliore sa détection. Ce résultat confirme que cette fonctionnalisation est une excellente stratégie pour faciliter la détection du CO<sub>2</sub> par des nanomatériaux de carbone.
- Les interactions entre les molécules et les matériaux carbonés sont faibles (moins de 40 kJ.mol<sup>-1</sup>) et les effets sur leurs propriétés électroniques sont alors également faibles, confirmant que la fonctionnalisation non covalente n'affecte que peu les propriétés électroniques du matériau.

Des tendances sont néanmoins observées et analysées. Deux types de géométries différents des complexes ont été trouvés après l'adsorption du CO<sub>2</sub> dans des nanomatériaux fonctionnalisés. La première est une conformation dans le plan de l'imidazole, CO<sub>2</sub> interagissant avec le matériau carboné comme dans le graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-III et G-V) et dans le SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub>. Ces organisations spatiales sont associées à des énergies de liaison plus importantes et à une charge positive plus importante sur le matériau fonctionnalisé après adsorption de CO<sub>2</sub>.

La seconde correspond à un type d'empilement  $\pi$  dans le graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-IV) et dans le SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub>, avec des énergies de liaison plus faibles et quasiment aucune variation de la charge positive sur le matériau fonctionnalisé après l'adsorption de CO<sub>2</sub>. Les variations des niveaux de Fermi du graphène/SWNTs-imidazole sont également faibles, et

suivent celles des énergies de l'orbitale HOMO de la molécule d'imidazole après adsorption du CO<sub>2</sub>. L'abaissement du niveau de Fermi après l'adsorption du CO<sub>2</sub> est plus important pour les interactions de type empilement  $\pi$ , c'est-à-dire dans le SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> et dans le graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-IV).

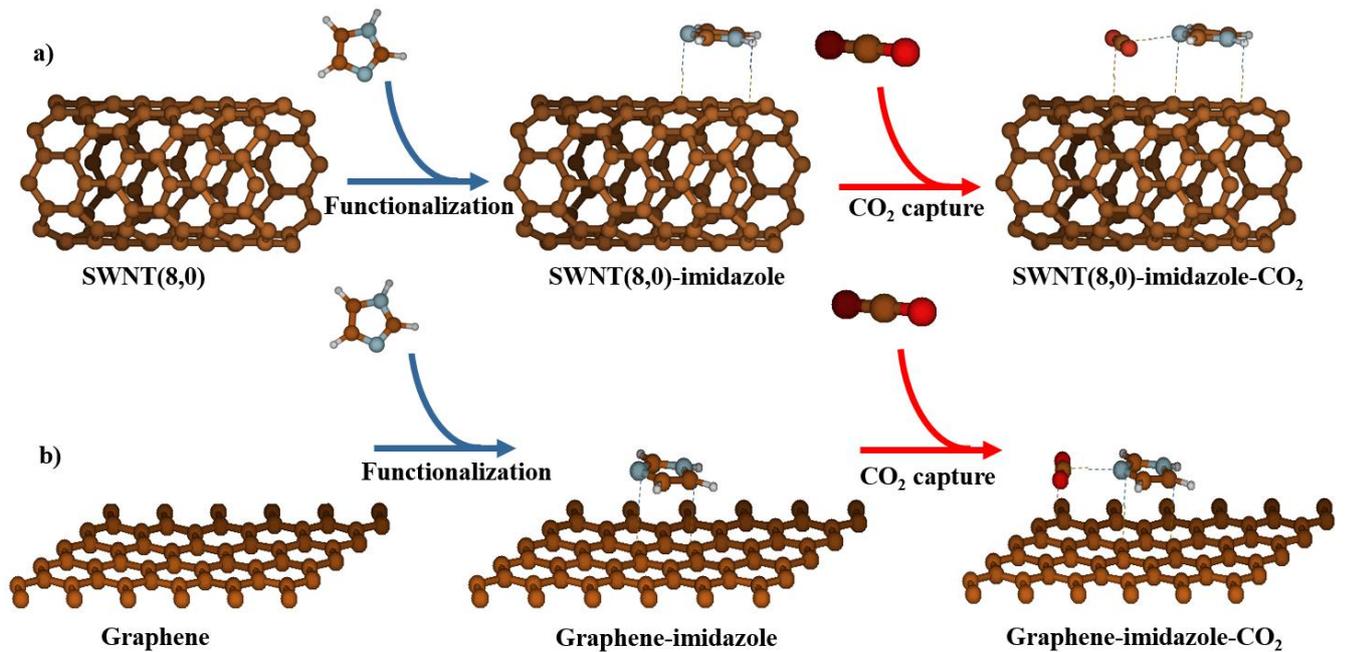


Figure 3.14 : schéma du principe de la fonctionnalisation, a) du SWNT(8,0) et b) du graphène par l'imidazole suivi de la capture du CO<sub>2</sub>.

La figure 3.14 résume les différentes étapes qui permettent la création des charges positives plus importantes sur les nanomatériaux carbonés fonctionnalisés après la capture du CO<sub>2</sub>. Les nanomatériaux fonctionnalisés par l'imidazole les plus performants pour la détection du CO<sub>2</sub> sont le graphène et le SWNT(8,0). La fonctionnalisation des nanotubes semi-conducteurs et du graphène par l'imidazole conduit plus favorablement à une géométrie d'empilement  $\pi$ - $\pi$ . Cette géométrie permet à la molécule du CO<sub>2</sub> de se fixer favorablement à l'atome d'azote sans H de l'imidazole. Cette fixation s'accompagne de la création de charges positives supplémentaires dans les nanomatériaux carbonés. Un article scientifique a été produit portant sur le présent chapitre <sup>245</sup>.



## Chapitre 4

### Aspects expérimentaux

#### 1. Introduction

Les nanomatériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone (NTCs) et le graphène sont des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications<sup>25,246</sup>, grâce à leurs propriétés électriques, mécaniques, physiques et chimiques exceptionnelles<sup>247, 28, 30, 29</sup> (voir chapitre 2). L'un des problèmes majeurs qui se pose lors de l'utilisation de ces nanomatériaux carbonés est leur très faible solubilité en milieu aqueux ou dans les solvants organiques, ce qui rend leur manipulation extrêmement délicate. Afin de résoudre ce problème et d'introduire de nouvelles fonctionnalités à la surface de ces nanomatériaux, plusieurs approches ont été étudiées dans la littérature notamment la fonctionnalisation de leur surface<sup>246, 164, 195</sup>. La combinaison des nanomatériaux carbonés avec des groupes fonctionnels, possédant des propriétés chimique et physique exceptionnelles, permet d'une part d'améliorer leur solubilité et d'autre part d'élargir leur applications dans divers domaines, notamment la détection<sup>198</sup>. La fonctionnalisation de ces nanomatériaux peut être classée en deux grandes catégories : la fonctionnalisation covalente (chimisorption) et la fonctionnalisation non covalente (physisorption). La fonctionnalisation covalente des nanomatériaux conduit à des composés stables. En revanche, le changement d'hybridation du carbone ( $sp^2$  à  $sp^3$ ) induit par le greffage covalent, perturbe de manière significative les propriétés électroniques des nanomatériaux. Au contraire, la fonctionnalisation non-covalente est basée sur de faibles interactions, elle n'affecte donc quasiment pas les propriétés électroniques des nanomatériaux mais conduit à des composés beaucoup moins stables.

De nombreuses études ont été effectuées pour la modification de la surface des nanomatériaux carbonés par fonctionnalisation covalentes et non covalentes<sup>248, 249</sup>. En outre, il a été montré que les molécules aromatiques sont de bons candidats pour le dopage du graphène et des nanotubes de carbone en formant des liaisons covalentes ou en s'adsorbant physiquement à la surface de ces nanomatériaux via des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Parmi les molécules étudiées, on trouve des métallophthalocyanines (MPc) et des métalloporphyrines (MPo). Ces dernières offrent de nouvelles fonctionnalités aux nanomatériaux modifiés<sup>250, 165, 251, 206</sup>. Par conséquent, les nano-hybrides formés peuvent être utilisés par la suite dans divers domaines tels que les cellules solaires, les capteurs, les photodétecteurs<sup>252</sup>. Il a été montré précédemment que les porphyrines de fer ont la capacité de s'adsorber par physisorption sur la surface des SWNTs métalliques et semi-conducteurs et il a été constaté que ces molécules ont plus d'affinité avec

les SWNTs semi-conducteurs en présentant des énergies de liaison plus importantes <sup>253</sup>. La fonctionnalisation du graphène par MPo ou MPc améliore ses réponses photochimiques par rapport au graphène nu <sup>254, 164, 250</sup>. Les MPo et les MPc présentent une stabilité chimique élevée, ainsi que des propriétés physico-chimiques, physiques et structurales uniques <sup>208, 255</sup>. De plus, ces molécules présentent un système  $\pi$  étendu qui favorise les interactions de type  $\pi$ - $\pi$  avec la surface des nanomatériaux carbonés en préservant leur structure électronique <sup>250</sup>. Un avantage supplémentaire que présentent ces molécules est la possibilité d'insérer un centre métallique au sein de leur partie aromatique. La partie inorganique peut ainsi être en contact quasi-direct avec le nanomatériau et interagir de manière plus importante avec le flux électronique circulant en son sein. Ces molécules se composent de deux parties : un fragment inorganique (métal de transition), qui confère à ces molécules des propriétés de fixation d'autres espèces, et un fragment organique (ligand) présentant un ou plusieurs cycles aromatiques susceptibles de s'assembler sur les nanomatériaux carbonés. L'objectif ultime est de pouvoir moduler les propriétés physiques des molécules adsorbées par le courant circulant au sein des nanomatériaux.

L'application envisagée dans cette étude est le développement de capteurs des gaz qui nécessite l'utilisation d'une approche permettant de préserver les propriétés électroniques des nanomatériaux carbonés, d'où l'intérêt de choisir la fonctionnalisation non-covalente. En effet, il a été rapporté que la fonctionnalisation non-covalente permet une immobilisation fiable des molécules à la surface des SWNTs, tout en préservant leurs propriétés intrinsèques <sup>212, 34</sup>. De plus, il a été montré que les interactions de van der Waals agissent comme une force motrice pour la formation des nano-hybrides <sup>210</sup>.

Dans la partie expérimentale, une synthèse de nanotubes de carbone et du graphène par dépôt chimique à phase vapeur (CVD) a été effectuée, ensuite une fonctionnalisation non-covalente de ces nanomatériaux (SWNTs et graphène) par des métallophthalocyanines et des métalloporphyrines a été faite. La fonctionnalisation non-covalente des SWNTs et du graphène a pour but de développer des capteurs à base de SWNTs et de graphène sélectifs pour la détection des gaz spécifiques tels que NO et CO dans divers environnements. Cette étude a été menée dans le cadre du projet « CAPTEUR » (cf. introduction).

Ce chapitre introduit les résultats expérimentaux obtenus par nos collaborateurs expérimentateurs (Dr. Fatima Bouanis) pour l'élaboration des nano-hybrides à base des SWNTs et du graphène par l'adsorption des porphyrines de cobalt (Por-Co). Dans un premier temps, le

protocole utilisé pour la synthèse de ces nanomatériaux est détaillé, suivi par la description de la fonctionnalisation non-covalente de ces nanomatériaux par la méthode drop-casting. Ces résultats expérimentaux seront comparés par la suite aux calculs théoriques présentés dans le chapitre 5.

## **2. Synthèse des nanomatériaux carbonés**

De manière générale, il existe plusieurs procédés pour la synthèse des nanomatériaux carbonés (voir chapitre 2) et qui peuvent être divisés en deux grandes familles : les méthodes de synthèse par voie chimique ou physique. Il est communément rapporté dans la littérature que la synthèse de nanomatériaux par voie chimique et particulièrement par dépôt chimique en phase vapeur (en anglais Chemical Vapor Deposition (CVD))<sup>256</sup> est la méthode la plus appropriée pour la production de nanomatériaux carbonés de très bonne qualité cristalline. C'est une méthode catalytique qui repose sur la décomposition d'un gaz précurseur à la surface de particules de catalyseur dans un four porté à plus ou moins haute température (300-1200°C). Dans le cas des nanomatériaux carbonés, le précurseur est un gaz carboné et les particules sont le plus souvent de fines gouttelettes métalliques. Il existe plusieurs types de sources de carbone à savoir : acétylène, méthane, éthane, monoxyde de carbone. Leurs décompositions au contact de la particule métallique provoquent la libération d'atomes de carbone qui précipitent à sa surface. Cette condensation induit la croissance de nanomatériaux. La partie critique de cette méthode de synthèse réside dans la préparation et le contrôle de la taille des particules de catalyseur puisque la taille et la répartition de ces gouttelettes conditionnent la nature et la densité des structures carbonées produites. L'avantage majeur que présente cette méthode est que les nanomatériaux peuvent être utilisés directement après la synthèse sans passer par des méthodes de purification pour le développement des dispositifs électroniques.

Dans ce travail, la synthèse de nanotubes de carbone et du graphène a été étudiée par CVD (étude réalisée par le Dr. Fatima Bouanis).

### **2.1. Synthèse de nanotubes de carbone mono-parois (SWNTs)**

La synthèse de SWNTs a été réalisée au sein du laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces (LPICM) par le Dr. Fatima Bouanis<sup>257</sup>. Brièvement, la synthèse a été effectuée par d-HFCVD (en anglais Double Hot Filament Chemical Vapor Deposition) avec double activation par filaments chauds permettant de dissocier de manière indépendante les deux précurseurs gazeux H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, respectivement (Figure 4.1). Une couche de Ru d'une épaisseur de 0.05 nm (équivalent à une monocouche) a été déposée par épitaxie par jets

moléculaires (Molecular Beam Epitaxy (MBE) en anglais) sur des substrats de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (Figure 4.2). Avant la croissance des SWNTs, les substrats sont chauffés à  $850^\circ\text{C}$  et exposés pendant 5 minutes à un flux d'hydrogène activé par filament chaud, qui a pour but de transformer la monocouche de Ru en des nanoclusters avec un diamètre précis. Il a été montré précédemment que la méthode CVD permet de contrôler le diamètre et la chiralité des nanotubes de carbone en ayant une maîtrise des paramètres de la synthèse et la morphologie du catalyseur<sup>258, 259, 260</sup>. Ces nanoclusters vont être utilisés par la suite comme catalyseurs pour la croissance de SWNTs. Après ce recuit sous hydrogène atomique, le  $\text{CH}_4$  dilué dans du  $\text{H}_2$  a été utilisé pour la synthèse de SWNTs. Afin de l'être efficacement, chaque gaz est décomposé par l'intermédiaire d'un filament chaud (de diamètre  $\sim 0.5\text{ mm}$ ) porté à une température comprise entre  $1200\text{-}2000^\circ\text{C}$ , et situé à  $1\text{ cm}$  au-dessus du substrat (Figure 4.1). Le rôle de l'hydrogène atomique est d'éliminer les nanoparticules de carbone indésirables et les dépôts amorphes formés sur le catalyseur et également sur les parois des tubes. Pendant le chauffage, la température du substrat a été surveillée avec un pyromètre pouvant mesurer la température de l'échantillon entre  $200$  et  $2000^\circ\text{C}$ .

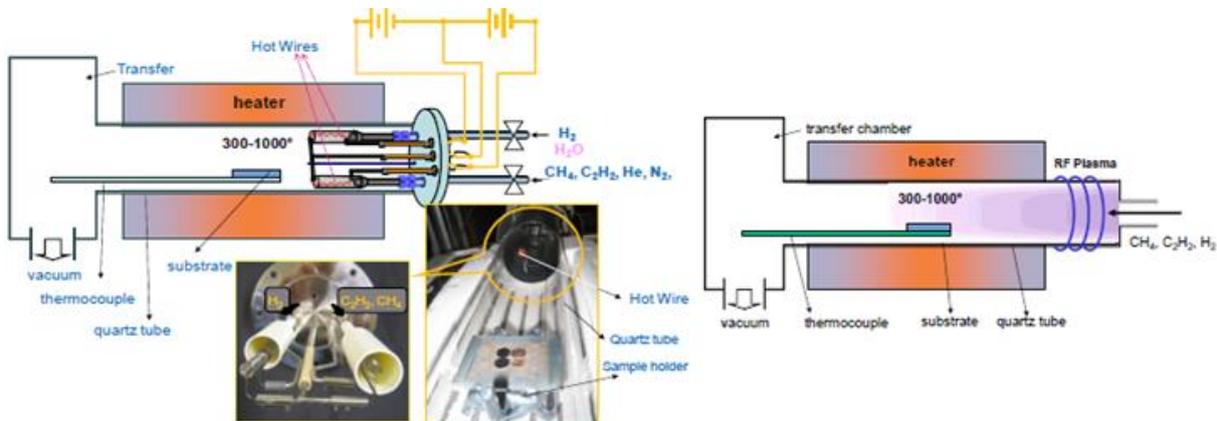


Figure 4.1 : procédé de synthèse de nanotubes de carbone par d-HFCVD.

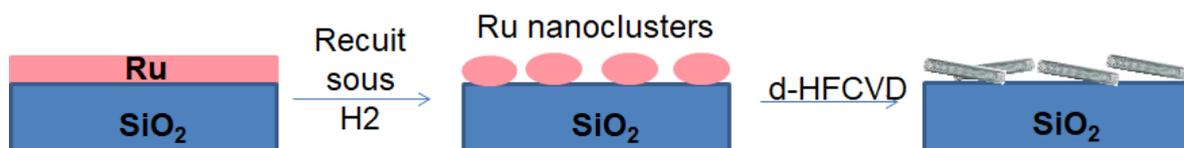


Figure 4.2 : protocole de synthèse de SWNTs.

### ❖ Caractérisation de la surface

Après la synthèse de SWNTs, ils ont étudié la caractérisation de la surface par plusieurs techniques : microscopes électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) et spectroscopie Raman. La Figure 4.3 présente la caractérisation microscopique et par spectroscopie de SWNTs synthétisés à partir des nanoclusters de Ru par d-HFCVD. Les images MEB et MET montrent la présence de nanotubes de carbone de diamètre inférieur à 2 nm, de faible densité et de très bonne qualité cristalline (Figure 4.3 (a-b)).

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation non-destructive des nanomatériaux et elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. La caractérisation est effectuée à température ambiante. Le fonctionnement des systèmes Raman modernes est assez simple et les mesures peuvent être raisonnablement rapides tandis que de nombreuses informations peuvent être extraites des spectres acquis. Cette technique permet l'identification des défauts, du dopage, de la taille des nanomatériaux et du pourcentage de nanotubes semi-conducteurs et métalliques par l'utilisation de plusieurs longueurs d'onde d'excitation<sup>261, 262</sup>. Dans le présent travail, les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un microscope confocal Raman haute résolution (Labram HR800 ; HORIBA Jobin Yvon France) à travers un objectif de microscope 100x (NA=1) afin de mettre en évidence la qualité et la nature de nanotubes de carbone synthétisés.

La caractérisation par spectroscopie Raman effectuée à une longueur d'onde de 532 nm révèle que les nanotubes de carbone synthétisés à partir des couches minces de Ru présentent une très bonne qualité cristalline. En effet, les spectre Raman à haute fréquence montrent la présence d'une bande D située à  $1350\text{cm}^{-1}$  de faible intensité (la présence de cette bande traduit la dispersion des phonons par les défauts cristallographiques et les impuretés) et une bande G très intense située à  $1590\text{cm}^{-1}$  (cette bande est issue de la vibration des liaisons  $\text{sp}^2$  du carbone) (Figure 4.3 (b)). On note également la présence de modes de respiration radiale (RBM) caractéristiques de SWNTs<sup>263, 264</sup> (Figure 4.3 (c)). Ce mode est très sensible au diamètre et à la structure du nanotube<sup>263, 264</sup>. Les spectres RBM ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde d'excitation à savoir : 475, 532, 633 et 785 nm, ce qui a permis de calculer le pourcentage de nanotubes de carbone semi-conducteurs à partir des diagrammes de Kataura et qui est de l'ordre de 90%.

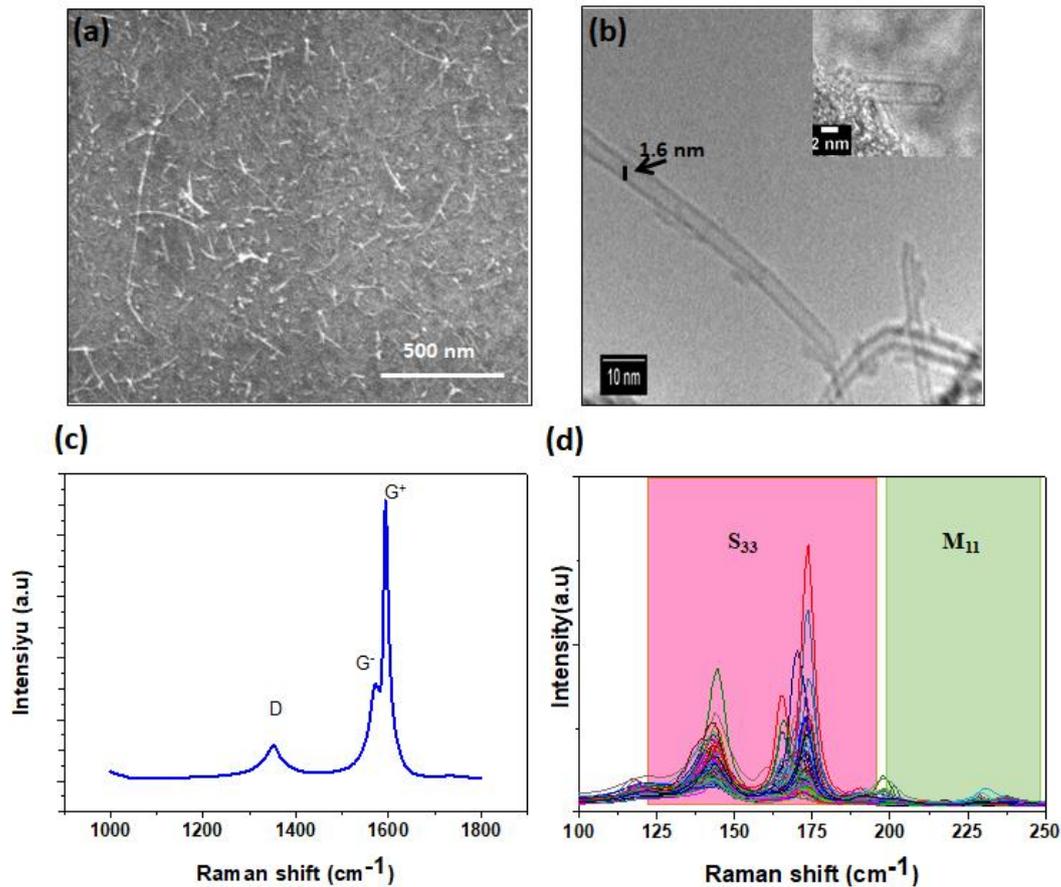


Figure 4.3 : (a) image MEB de SWNTs. (b) image MET de SWNTs. (c-d) caractérisation Raman des SWNTs synthétisés à partir des nanoclusters de Ru. (c) les spectres Raman de la bande G et de la bande D des SWNTs synthétisés. (d) les spectres Raman de mode RBM (Radial Breathing Mode) des SWNTs synthétisés à partir des nanoclusters de Ru à 532 nm.

## 2.2. Synthèse du graphène

La synthèse du graphène a été effectuée au sein de INL (International Iberian Nanotechnology Laboratory) de Braga) par le Pr. Pedro Alpuim<sup>265</sup>. Le graphène est synthétisé par CVD sur des feuilles de cuivre de haute pureté (99,99+%) (Figure 4.4). Le cuivre est l'un des catalyseurs les plus étudiés pour la synthèse du graphène par CVD<sup>266</sup>.

Dans un premier temps, les feuilles de cuivre ont été découpées (en parties de 10 cm × 10 cm) et isolées de toutes sources de contamination. Ensuite, le substrat est introduit dans un four tubulaire en quartz à trois zones. Un recuit sous hydrogène (300 sccm, 0.5 Torr) a été effectué pendant 20 min à 1020°C. Enfin, un mélange de méthane et d'hydrogène (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 6/1, 0.5 torr) a été introduit dans le réacteur pendant 30 min à la même température. Le méthane s'adsorbe sur la surface du catalyseur (cuivre) et la molécule va se dissocier à sa surface. Après la décomposition du méthane, les atomes de carbone adsorbés à la surface se réorganisent en

graphène selon un processus surfacique. En effet à cause de sa faible solubilité (0,01 % at. à 1000 °C), les atomes de carbone restent au niveau de la surface et ils ne diffusent pas à l'intérieur de volume du Cu. Cette propriété intrinsèque du Cu donne lieu à la formation d'une seule couche de graphène, car une fois la surface recouverte par la première couche, elle perd son pouvoir catalytique et limite la vitesse de formation d'autres couches.

Après la synthèse du graphène, le transfert a été effectué par gravure plasma du graphène sur l'un des côtés de la feuille de cuivre et un revêtement d'une couche support de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été déposé par centrifugation (1600 RPM et séché verticalement pendant une nuit à 20 °C) sur l'autre côté du graphène. Ensuite, la feuille de cuivre a été trempée dans  $\text{FeCl}_3$  (0.48 M) à 35 °C pendant 30 min afin de dissoudre le cuivre, suivi d'un rinçage dans des bains chimiques (3 cycles ; pour chaque cycle : 5 min dans l'eau et 30 min dans HCl (2%)). Enfin, un transfert manuel a été fait sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, suivi d'une dissolution de la couche de PMMA (l'échantillon a été plongé dans l'acétone pendant une nuit, suivi d'un séchage de deux heures à 300 °C).



Figure 4.4 : différentes étapes de synthèse du graphène par CVD sur Cu.

#### ❖ Caractérisation de la surface

La caractérisation structurale de la surface du graphène par les méthodes microscopiques (AFM, MEB et MET) confirme la présence de graphène sur la surface de Si/SiO<sub>2</sub> avec quelques contaminations et plis (wrinkles) dû au processus de transfert (Figure

4.5). Cette étude a montré la présence d'un mélange de graphène mono- et multi-couches sur la surface.

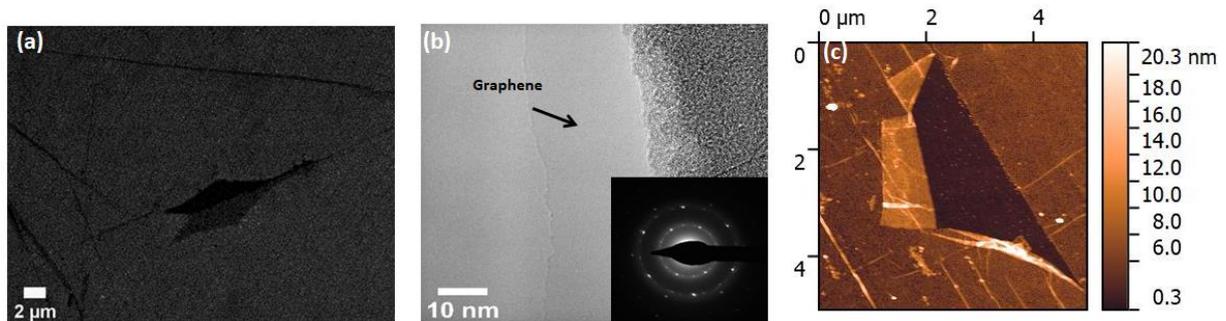


Figure 4.5 : caractérisation structurale de graphène. (a) image MEB, (b) image MET et (c) image AFM.

Cette caractérisation a été complétée par une caractérisation par spectroscopie Raman qui est une technique très utilisée pour analyser les couches du graphène. C'est une méthode rapide et non destructive qui permet facilement d'identifier la présence des défauts, elle peut aussi fournir des informations sur le nombre de couches et leur qualité. Il existe trois pics caractéristiques, nommés D, G et 2D dans les spectres Raman du graphène dans la région  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ . La bande D située à environ  $1350\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations hors du plan  $\text{sp}^2$  et elle est générée par la présence des défauts à l'intérieur de la couche. La bande G (parfois noté  $\text{E}_{2g}$ ) se situe autour de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , elle est issue de l'effet Raman au premier ordre et elle est caractéristique des vibrations dans le plan des liaisons  $\text{sp}^2$  du graphène. La bande G' (ou 2D) est localisée à environ  $2680\text{ cm}^{-1}$  et elle est associée à un processus de diffusion du second ordre (double résonance). L'analyse des pics des spectres Raman révèle que les couches sont de très bonne qualité cristalline, l'intensité des pics D relatifs aux défauts structuraux étant minimisée, voire inexistante (Figure 4.6). Le rapport G/2D varie en fonction du nombre de couches (Figure 4.6). Dans le cas d'une mono-couche l'intensité de la bande D est très élevée par rapport à l'intensité de la bande G. Cette caractérisation confirme la présence d'un mélange de mono- et multicouches.

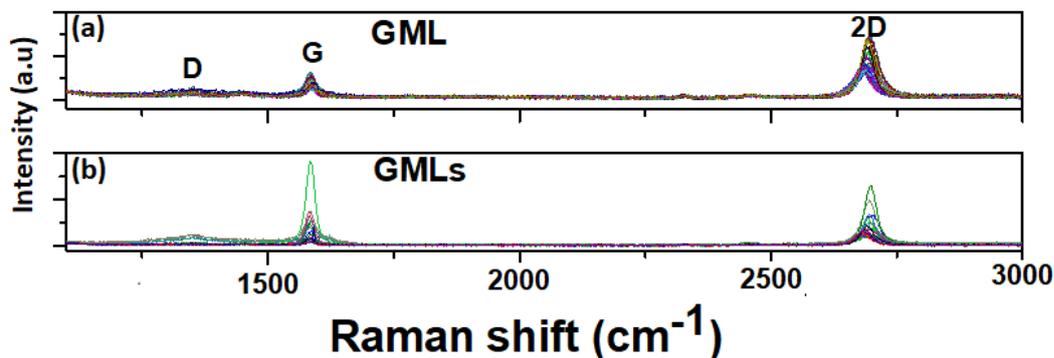


Figure 4.6 : spectres Raman de feuillets de graphène monocouche et de feuilles de graphène multicouche réalisés avec une excitation de longueur d'onde de 532 nm.

### 3. Fonctionnalisation des nanomatériaux carbonés

La fonctionnalisation non covalente est assez attrayante en raison de sa capacité à conserver les propriétés intrinsèques des matériaux carbonés (SWNTs et graphène) pour la fabrication de nouveaux nano-hybrides. Ces nouveaux systèmes permettront non seulement d'avoir de nouvelles propriétés chimiques, électriques et optiques mais également d'offrir la possibilité de développer de nouveaux dispositifs performants. Dans ce contexte, une famille de complexes types métalloporphyrines (MPo) et métallophthalocynines (MPc) a été étudiée. Ces derniers ont démontré une stabilité chimique élevée, et des propriétés physiques et structurales uniques <sup>250</sup>. La synthèse de ces composés est simple et versatile. De plus, ces composés présentent l'avantage d'avoir une structure plane avec un grand système  $\pi$  étendu, ce qui facilite l'interaction  $\pi$ - $\pi$  avec la surface des nanomatériaux sans détruire la structure électronique de ces derniers. Plusieurs complexes ont été étudiés, dans ce chapitre je vais présenter uniquement les résultats de la fonctionnalisation des nanomatériaux par les porphyrines de cobalt (Por-Co) qui ont été réalisés par le Dr. Fatima Bouanis. Ces résultats seront comparés par la suite avec les résultats théoriques.

La molécule Por-Co (5,10,15,20-Tétraphényl-21H, 23H-porphine cobalt(II)) utilisée dans cette étude est présentée dans la figure 4.7. La fonctionnalisation a été effectuée par drop-casting. Cette méthode consiste à déposer une goutte de 10  $\mu$ l de la solution de Por-Co ( $10^{-4}$  mol/l) dans du dichlorométhane (DCM) sur la surface des nanomatériaux carbonés (SWNTs et graphène) suivi par un séchage pendant 1 heure à 40°C. Ensuite, les substrats sont rincés en plusieurs reprises par de l'acétone afin d'éliminer les molécules non adsorbées sur la surface des nanomatériaux. Les substrats sont ensuite séchés pendant 5 minutes à 40°C.

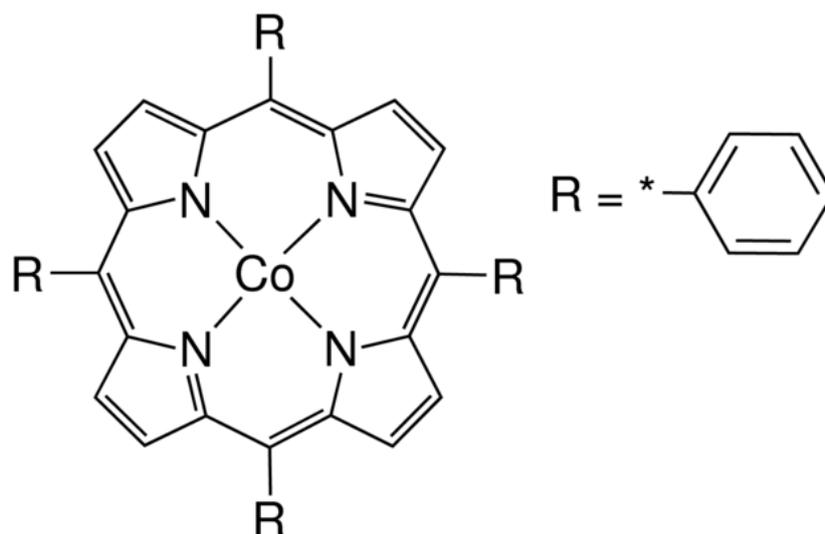


Figure 4.7 : formule semi-développée de la molécule 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (Por-Co).

#### ❖ Caractérisation de la surface

Afin d'étudier la composition et la structure des nouveaux nano-hybrides résultant de la combinaison entre Por-Co et les nanomatériaux carbonés, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées et sont présentées dans cette section. Dans un premier temps la surface des nano-hybrides a été caractérisée par des méthodes microscopiques notamment, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM), puis, par des méthodes spectroscopiques telles que, la spectroscopie Raman et la spectroscopie photo-électronique à rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry (XPS)). Enfin, ces caractérisations ont été complétées par une caractérisation électrique en utilisant des transistors à base de SWNTs ou à base de graphène.

### 3.1. Caractérisation structurale : Microscope à Force Atomique (AFM), Microscopie électronique à balayage (MEB), Microscopie électronique en transmission (TEM) et Microscopie électronique à transmission à balayage (STEM-EDS)

La caractérisation des nano-hybrides par MEB, AFM et TEM (figures 4.8, 4.10 et 4.11, respectivement) a permis d'étudier la morphologie et la structure de ces nouveaux systèmes. La figure 4.8 présente les images MEB de SWNTs et du graphène après fonctionnalisation par des Por-Co. Des agrégats de différentes tailles ont été observés sur les surfaces des SWNTs et du graphène. Afin de déterminer la composition chimique de ces agrégats, des analyses par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) (en anglais Energy-dispersive X-ray

spectroscopy) ont été effectuées. La figure 4.9 montre le spectre EDX du graphène après fonctionnalisation par les Por-Co et qui révèle la présence de l'élément Co. Les mêmes analyses ont été effectuées sur les SWNTs après la fonctionnalisation par les Por-Co. Elles montrent également la présence de l'élément Co (cobalt) <sup>205</sup>. Ces résultats confirment la physisorption des Por-Co sur les surfaces des nanomatériaux. Pour compléter cette caractérisation, des analyses AFM ont été effectuées.

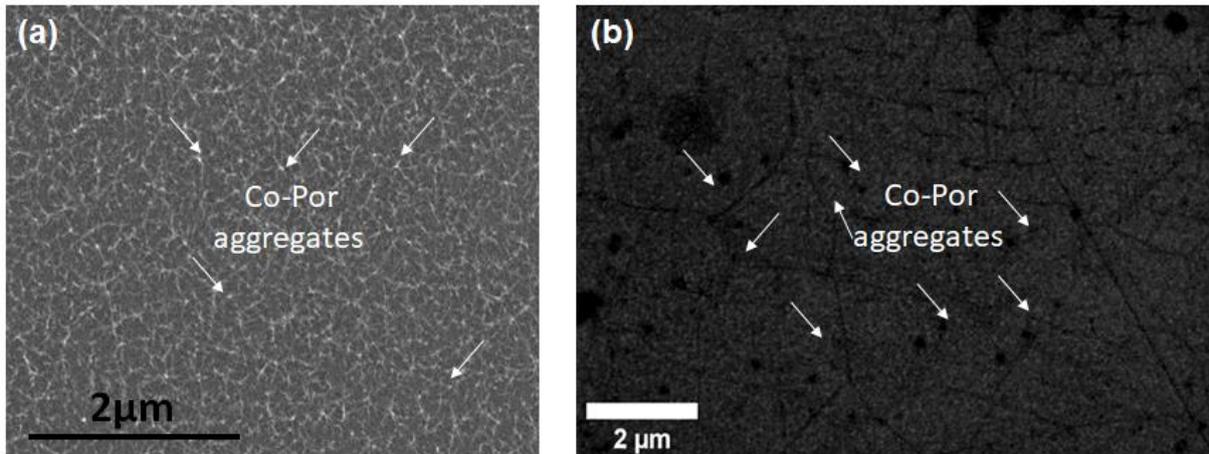


Figure 4.8: images MEB (a) SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co, (b) graphène après fonctionnalisation par Por-Co.

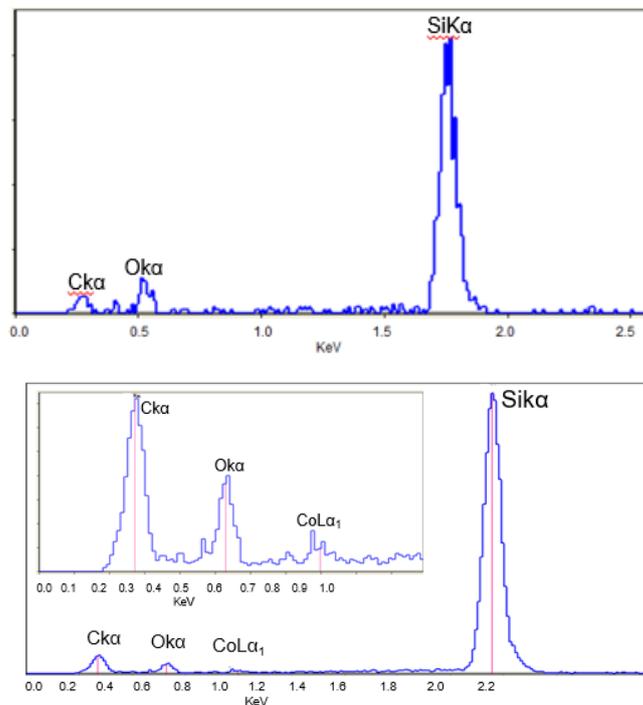


Figure 4.9: spectres EDX du graphène avant (haut) et après (bas) la fonctionnalisation par Por-Co.

La figure 4.10 (a) montre une image AFM de la surface du graphène après fonctionnalisation par Por-Co. L'image AFM révèle la présence d'une monocouche de Por-Co sur la surface du graphène et aussi la présence d'agrégats de tailles différentes (2 -17 nm) (voir l'histogramme de la dispersion de la taille des agrégats (figure 4.10 (b)). Des analyses AFM ont été faites sur des SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co, montrant également la présence des agrégats<sup>205</sup>. Cette caractérisation a été complétée par une caractérisation par MET.

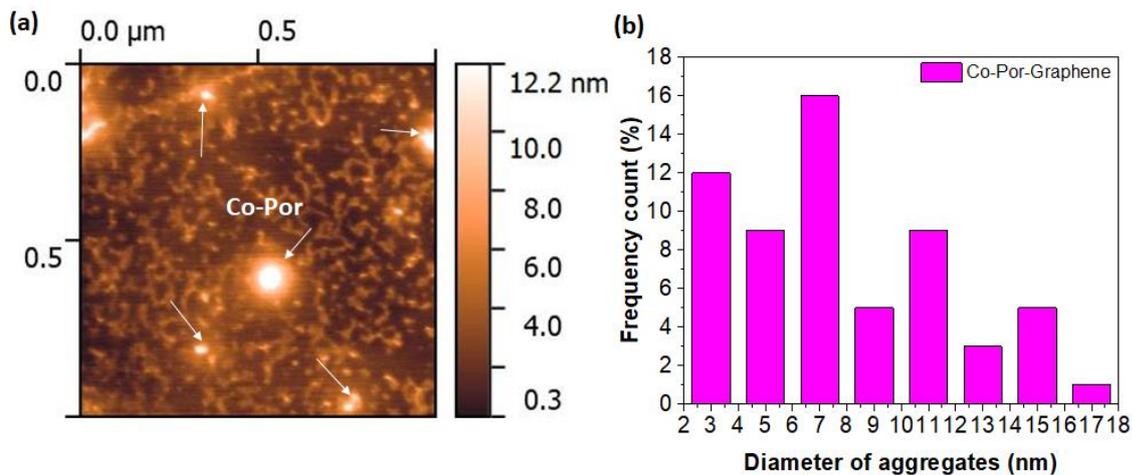


Figure 4.10: (a) image AFM de la surface de graphène après fonctionnalisation par Por-Co. (b) histogrammes de distribution des diamètres des agrégats obtenus.

La figure 4.11 montre les images MET des SWNTs (Figure 4.11 (a-b)) et du graphène (Figure 4.11 (c-d)) après fonctionnalisation par Por-Co. Les observations MET montrent la présence des agrégats de différentes tailles sur la surface des SWNTs et du graphène après leurs fonctionnalisations.

Afin de compléter les observations MEB, AFM et MET, des analyses chimiques ont été réalisées en utilisant la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie dans la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM-HAADF-EDS) sur différentes zones des échantillons. La figure 4.12 présente une image STEM-HAADF, qui est l'analyse d'une zone tout au long de la flèche jaune (voir la figure 4.12 (a)) où l'intensité est directement liée au numéro atomique. Le résultat est présenté dans la figure 4.12 (b) montrant la présence de Co et d'azote au sein des agrégats. Ces analyses chimiques ont permis d'identifier le signal élémentaire de Co et N, confirmant la présence des Por-Co à la surface des nanomatériaux carbonés. Des résultats similaires ont également été obtenus pour les SWNTs fonctionnalisés par Por-Co<sup>205</sup>. Ces résultats confirment la présence de la molécule Por-Co sur la surface des

SWNTs et du graphène. Afin d'identifier la nature des interactions entre les nanomatériaux et la molécule de Por-Co, des analyses supplémentaires par spectroscopie Raman ont été réalisées.

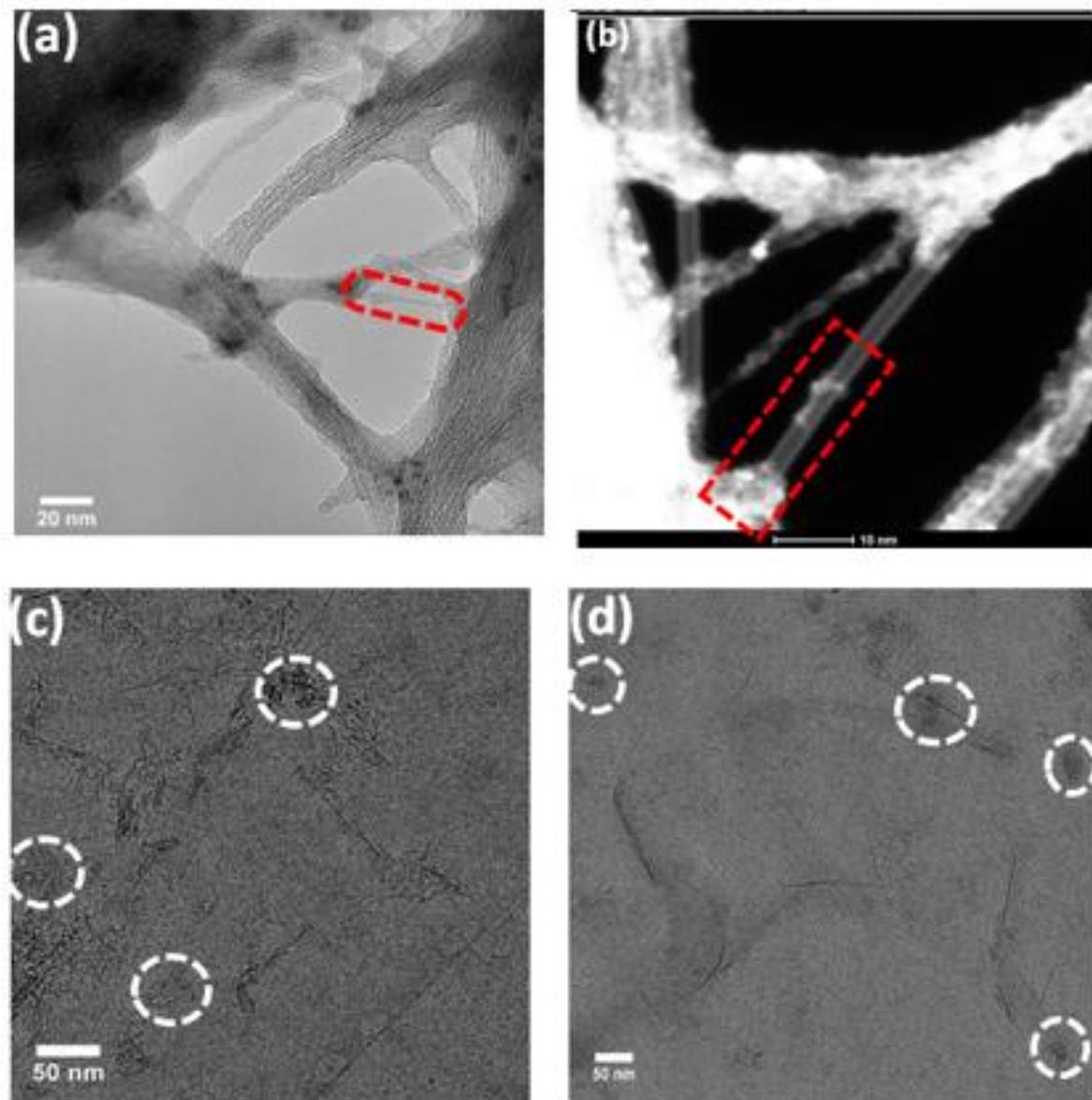


Figure 4.11 : images MET (a-b) des SWNTs , (c-d) du graphène après fonctionnalisation par Por-Co.

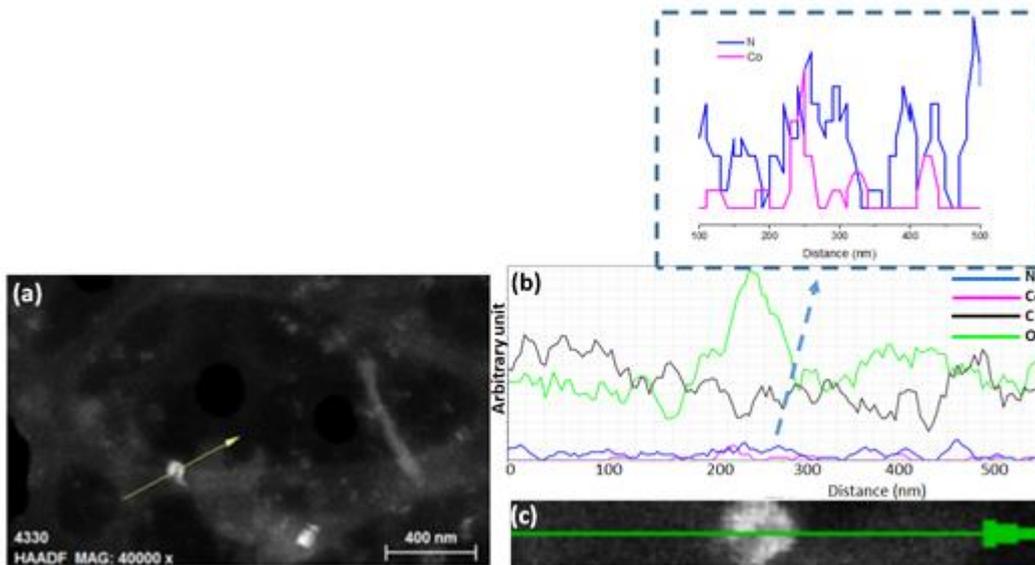


Figure 4.12 : les analyses STEM-EDS effectuées sur le graphène après sa fonctionnalisation par por-Co. (a) image STEM-HAADF de la zone choisie pour réaliser les analyses chimiques (indiquée par une flèche jaune). (b) le spectre correspondant au balayage réalisé dont les couleurs bleu, rose, noir et vert correspondent à la présence d'azote, de cobalt, de carbone et d'oxygène. (c) un zoom de la zone analysée.

### 3.2. Spectroscopie Raman

L'interaction entre les nanomatériaux carbonés et la Por-Co a été étudiée en utilisant la spectroscopie Raman. La figure 4.13 montre la cartographie de mode RBM (100-400  $\text{cm}^{-1}$ ) des SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co. Les spectres avant fonctionnalisation réalisés dans la même zone sont aussi présentés pour faciliter la comparaison. La cartographie Micro-Raman a été réalisée en utilisant une excitation laser de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  avec un temps d'acquisition de 10 s et 5 accumulations par spectre sur des zones de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  avec un pas de  $0,5 \mu\text{m}$  pour les SWNTs. Avant fonctionnalisation, on observe majoritairement la présence de quatre pics à  $125 \text{ cm}^{-1}$ ,  $175 \text{ cm}^{-1}$ ,  $248 \text{ cm}^{-1}$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $300 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du substrat de silicium. Après fonctionnalisation, un nouveau pic à  $150 \text{ cm}^{-1}$  est apparu. L'apparition de nouveaux pics peut être attribuée à la présence de la molécule Por-Co sur la surface de SWNTs. Afin de déterminer le type de la fonctionnalisation (covalente ou non-covalente), on se focalise sur les déplacements des pics. Dans des travaux antérieurs, il a été montré que le transfert de charge vers et depuis les SWNTs peut impacter les liaisons C-C dans les nanotubes et par la suite leurs propriétés électroniques<sup>267</sup>. De plus, les métalloporphyrines sont considérées comme de bons donneurs d'électrons aux SWNTs, provoquant un déplacement des bandes dû à une augmentation de la densité électronique<sup>268</sup>. Selon le sens de déplacement des pics, on peut

déduire le type de dopage n ou p. Dans cette étude, on a observé un déplacement des pics après fonctionnalisation des nanotubes de carbone vers des fréquences positives (voir la figure 4.13 et le tableau 4.1). Ce déplacement est corrélé à la nature de l'interaction entre la molécule et la surface des SWNTs. Il s'agit donc d'un transfert d'électrons de Por-Co vers les SWNTs, confirmant un dopage de type n et une fonctionnalisation non-covalente de SWNTs.

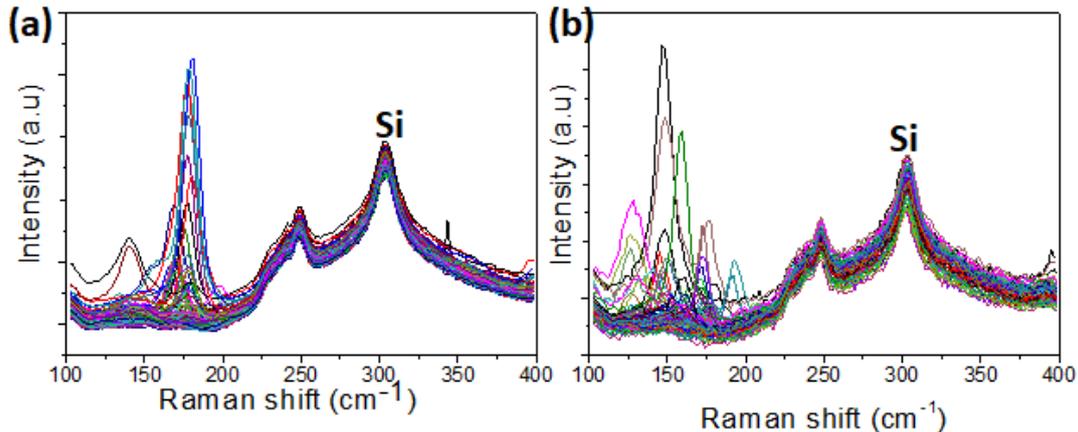


Figure 4.13 : modes de respiration radiale (RBM) des SWNTs, (a) spectre avant fonctionnalisation et (b) spectre après fonctionnalisation par Por-Co.

Les résultats Raman à haute fréquence des SWNTs avant et après fonctionnalisation sont présentés sur la figure 4.14 (a) et 4.14 (b). On remarque la présence de trois bandes, une faible bande D située à  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence d'un désordre induit (défauts), une intense bande G à  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  et une large bande 2D à  $\sim 2695 \text{ cm}^{-1}$  <sup>269</sup> <sup>264</sup>. Des nouveaux pics sont apparus après fonctionnalisation (marqués par des étoiles sur la figure 4.14 (b)) confirment la fonctionnalisation des SWNTs par les molécules Por-Co. Pour confirmer que ces pics sont caractéristiques de la molécule Por-Co, la surface des substrats de Si/SiO<sub>2</sub> a été fonctionnalisée par la même molécule Por-Co en utilisant le même protocole décrit précédemment et ensuite analysée par spectroscopie Raman. Les mêmes pics ont été observés sans les bandes D, G et 2D (les bandes caractéristiques aux SWNTs), ce qui confirme que ces pics sont caractéristiques de la molécule Por-Co.

De la même manière, la caractérisation du graphène après fonctionnalisation est étudiée par spectroscopie Raman. La cartographie Micro-Raman a été réalisée en utilisant une excitation laser de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  avec un temps d'acquisition de 20 s et 2 accumulations par spectre sur des zones de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  avec un pas de  $0,2 \mu\text{m}$  pour le graphène. Les figures 4.14 (c) et 4.14 (c) présentent les spectres Raman du graphène avant et après fonctionnalisation par Por-Co.

Ces résultats montrent la diminution de l'intensité de la bande 2D sur l'intensité de la bande G ( $I_{2D}/I_G$ ) après la fonctionnalisation du graphène par Por-Co. Cette diminution est attribuée au dopage du graphène<sup>270 271</sup>. En effet, le rapport  $I_{2D}/I_G$  du graphène et du graphène fonctionnalisé est de l'ordre de  $1.694 \pm 0.005$  et  $0.892 \pm 0.025$ , respectivement. Ces valeurs sont en accord avec des travaux précédents<sup>272</sup>. Afin de confirmer la reproductibilité de ces résultats, ils ont calculé le  $I_{2D}/I_G$  à partir de 45 spectres réalisés sur plusieurs zones de l'échantillon. Ces résultats obtenus peuvent être expliqués par le fait que la molécule Por-Co possède un système aromatique robuste qui permet de réaliser une fixation de type  $\pi$ -stacking sur la surface du graphène. De plus, les rapports de l'intensité de la bande D sur l'intensité de la bande G ( $I_D/I_G$ ) avant et après fonctionnalisation ne changent que légèrement ( $\sim 0.04$ ), ce qui confirme que la fonctionnalisation ne détruit pas le système  $\pi$  étendu du graphène<sup>273</sup>. Il a été reporté dans la littérature que le dopage du graphène affecte les fréquences des bandes G et 2D. En effet, lors d'un dopage de type n ou p, la position des bandes 2D et G changent vers lgrandes ou les petites fréquences. Dans notre cas, les deux bandes G et 2D se déplacent vers des plus grandes fréquences après la fonctionnalisation par Por-Co (voir la figure 4.14 (d) et le tableau 4.2), confirmant un dopage de type n. Ce déplacement est analogue au changement de niveau de Fermi grâce au transfert de charge entre l'adsorbat et le graphène<sup>274, 275</sup> (ces résultats sont en accord avec la théorie, voir le chapitre 5). D'après les résultats issus de la spectroscopie Raman, on peut conclure que les nanomatériaux ont été fonctionnalisés de façon non-covalente par les Por-Co s'accompagnant d'un transfert de charge de la molécule vers le graphène.

Table 4.1 : exemple de déplacement Raman pour deux SWNTs avant et après fonctionnalisation par Por-Co.

	<b>RBM avant fonctionnalisation (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>RBM après fonctionnalisation (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Déplacement (cm<sup>-1</sup>)</b>
Nanotube 1	180.95	181.34	+0.39
Nanotube 2	177.59	180.56	+2.96

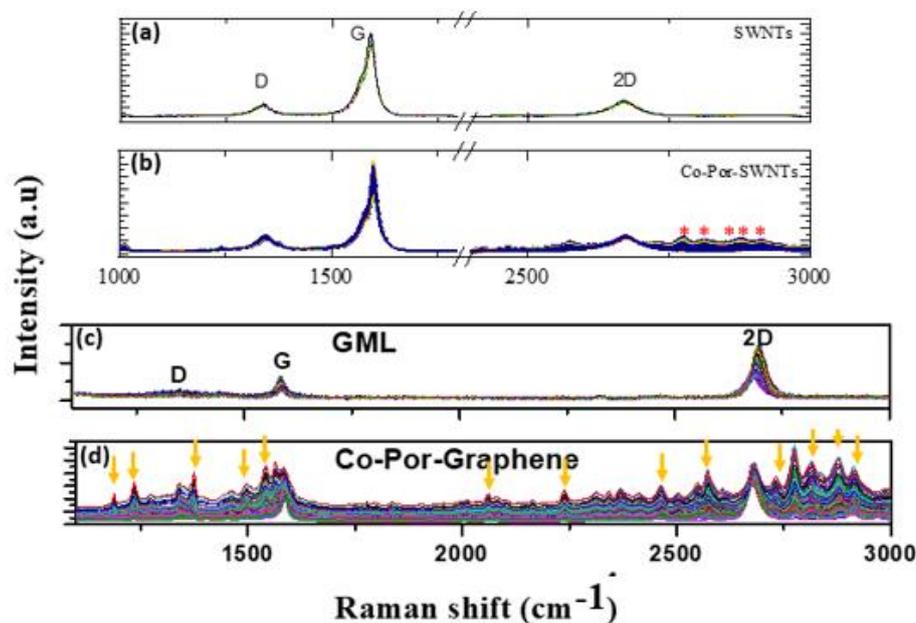


Figure 4.14 : spectres Raman (a) des SWNTs avant fonctionnalisation, (b) des SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co (c) du graphène avant fonctionnalisation (d) du graphène après fonctionnalisation par Por-Co. Les spectres montrent la présence de la bande D, G et 2D.

Table 4.2 : exemple de déplacement des bandes G et 2D du spectre Raman pour deux échantillons de graphène avant et après fonctionnalisation par Por-Co.

	Bandes G et 2D avant fonctionnalisation (cm <sup>-1</sup> )	Bandes G et 2D après fonctionnalisation (cm <sup>-1</sup> )	Décalage des bandes G et 2D (cm <sup>-1</sup> )
Graphène 1 (G)	1586	1592	+6
Graphène 1 (2D)	2694	2699	+5
Graphène 2 (G)	1586	1590	+4
Graphène 2 (2D)	2691	2692	+1

### 3.3. Spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X (XPS)

La technique de spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a été utilisée afin de corroborer les analyses STEM-HAADF-EDS et de caractériser la composition chimique et l'état des éléments présents dans les matériaux nano-hybrides étudiés. Les analyses XPS ont été effectuées pour les deux nanomatériaux carbonés avant et après fonctionnalisation. Seuls les résultats concernant le graphène sont présentés ici. La simulation et la quantification des pics expérimentaux ont été réalisées à l'aide du logiciel Casa XPS. La quantification a été faite en prenant en compte une soustraction de fond de Shirley non linéaire <sup>276</sup>.

La figure 4.15 (a-b) présente les spectres XPS de graphène avant et après fonctionnalisation. Avant fonctionnalisation, on peut remarquer la présence de quatre pics caractéristiques de Si 2s, Si 2p, C 1s et O 1s (figure 4.15 (a)), provenant du substrat SiO<sub>2</sub>/Si et du graphène. Après

fonctionnalisation, deux pics supplémentaires caractéristiques de Co et N sont observés, ces derniers éléments confirment la fonctionnalisation de graphène par la molécule Por-Co.

Le tableau 4.3 donne les compositions relatives en silicium, carbone, oxygène, cobalt et azote calculées par analyse XPS après fonctionnalisation. On peut remarquer l'apparition de l'azote et le cobalt sur la surface du graphène après fonctionnalisation.

*Table 4.3 : composition en éléments chimiques par XPS de la surface de graphène après fonctionnalisation par Por-Co.*

Elément	Position	FWHM	%AR Conc
O 1s	532.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	18.71
C 1s	284.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	65.04
Si 2p	102.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1	13.69
Co 2p	780.4 ± 0.2	2.3 ± 0.2	0.15
N 1s	398.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	2.19
Cl 2p	200.3 ± 0.2	2.2 ± 0.2	0.22

La déconvolution des pics du carbone, de l'azote et du cobalt a été effectuée en se basant sur les banques de données relatives aux énergies de liaison des éléments en fonction de leur environnement chimique<sup>277, 278, 279</sup>. Les déconvolutions des pics de carbone (C1s), de cobalt (Co2p) et d'azote (N1s) du graphène+Por-Co sont présentées dans la figure 4.15 (c-e). La déconvolution de ces spectres expérimentaux a été faite avec des fonctions Gaussienne et Lorentzienne. La déconvolution des spectres de carbone (C1s) (Figure 4.15 (c)) montre trois états chimiques qui correspondent à C=C/C-C/C-H avec une liaison d'énergie de 284.8 eV, C-N ou C-O avec une énergie de liaison de 285.4 eV et C=N avec une liaison d'énergie de l'ordre de 286.5 eV. Le pic N 1s (figure 4.15 (d)) peut être déconvolué en trois composantes, le premier pic majoritaire à 398,5 eV peut être attribué à la présence de nitrure de N=C, tandis que le deuxième pic à 399 eV peut être assigné au groupement C-N. Enfin le pic minoritaire à 401,4 eV peut être attribué à + NR4. Les spectres XPS du Co (Figure 4.15 (e)) ont révélé l'existence d'une composante d'énergie de liaison à 781eV (Co 2p<sub>3/2</sub>) et à 795.2 eV (Co 2p<sub>1/2</sub>). Par conséquent, les spectres N 1s et Co 2p prouvent la fonctionnalisation réussie du graphène avec Por-Co. Les mêmes résultats ont été observés pour l'adsorption de la molécule Por-Co sur la surface des SWNTs, où les caractéristiques XPS ont montré que le greffage a bien été réussi<sup>205</sup>.

Les différents résultats issus des techniques spectroscopiques et microscopiques ont montré la physisorption (interactions  $\pi$ - $\pi$ ) de Por-Co sur la surface des nanomatériaux, provoquant un transfert de charge entre la molécule fonctionnalisante et les SWNTs/graphène.

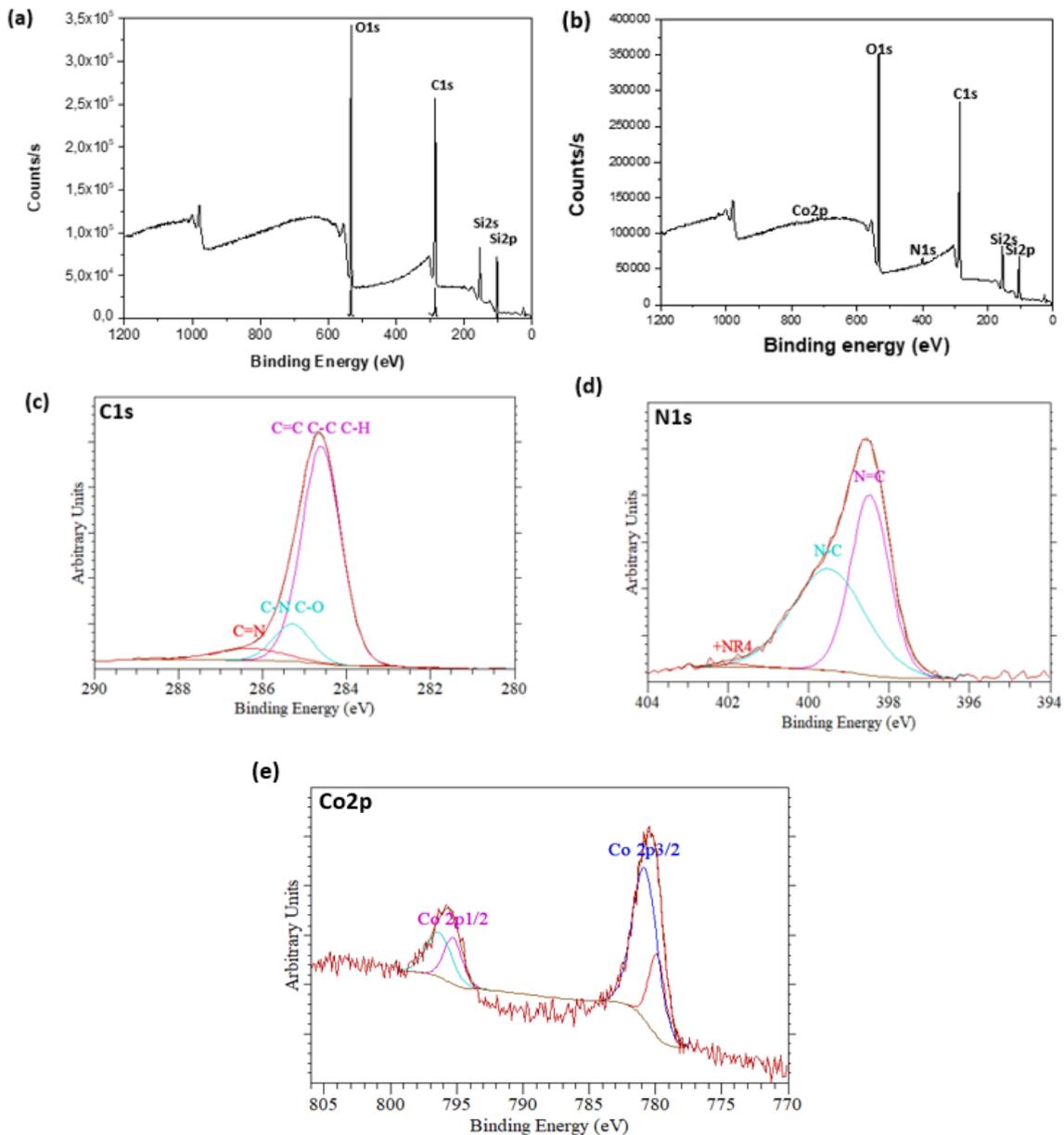


Figure 4.15 : les spectres XPS (a) du graphène, (b) de Por-Co-graphène, (c) C 1s, (d) N 1s et (e) Co2p de Por-Co-graphène.

### 3.4. Mesures électriques

Dans le but d'étudier le comportement électronique de la molécule Por-Co sur la surface des nanomatériaux carbonés et de confirmer le transfert de charge résultant de son adsorption sur la surface de ces derniers, des mesures électriques ont été effectuées. Des transistors à effet de champs à base de graphène (GFETs) et à base de nanotubes de carbone (CNTFETs) ont été fabriqués. Je présente dans ce chapitre uniquement les mesures électriques faites par le Dr. Fatima Bouanis sur les dispositifs CNTFET.

La conception des CNTFET utilisée dans cette étude a été décrite précédemment<sup>205, 257, 280</sup>. Le substrat utilisé dans ces systèmes est constitué d'une surface de silicium oxydée (de

manière à la doper en trous) recouverte d'une couche d'oxyde de silicium de 100 nm d'épaisseur sur laquelle sont synthétisés les nanotubes. L'ensemble silicium / silice joue le rôle de grille (système de type back-gate). Les électrodes en palladium d'épaisseur 40 nm correspondant aux sources et aux drains sont ensuite déposées sur cet ensemble par des étapes classiques de photolithographie UV-Visible, de lithographie à faisceau d'électrons et de procédé de lift-off<sup>281</sup>. Le palladium est choisi car, au-delà de sa très bonne résistance à la corrosion, il permet d'obtenir des contacts SWNT-métal avec des barrières de Schottky faibles. Des échantillons composés de plusieurs milliers de transistors sont alors obtenus (figure 4.16). Les longueurs des différents canaux  $L_{SD}$  varient entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  tandis que les largeurs  $W$  sont comprises entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ . Dans cette étude, les CNTFETs de longueur de canal source-drain ( $L_{SD}$ ) de 2  $\mu\text{m}$  ont été utilisés.

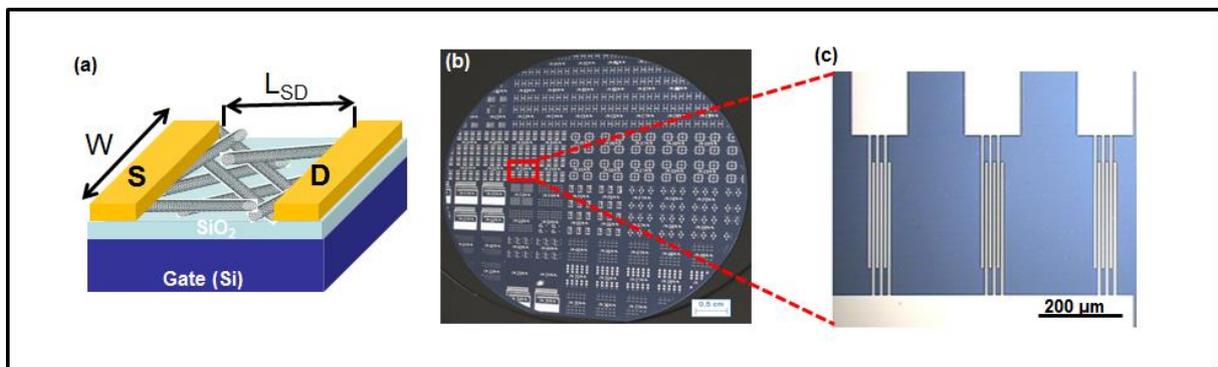


Figure 4.16 : a) schéma d'un CNFET réalisé grâce aux tapis de nanotubes déposés sur un substrat de Si / SiO<sub>2</sub> (100 nm, back-gated). b) photographie d'une plaque de CNFET, c) photographie d'une partie de ces transistors obtenue par microscopie optique,

Ces dispositifs sont particulièrement adaptés à l'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone qui jouent le rôle de canaux des CNFET. En effet, le fait que l'on ait des tapis de nanotubes dilués et suffisamment longs va permettre de considérer par la suite que la majorité des modifications de flux seront directement dues à des perturbations intervenant surtout au niveau du canal et de l'interface nanotube/molécule externe/silice et non au niveau de l'interface SWNT-métal ou des jonctions entre tubes.

Les caractéristiques électriques des CNTFET ont été mesurées à l'aide d'un analyseur paramétrique à semi-conducteur Keithley 4200-SCS dans des conditions ambiantes. Les nano-hybrides ont été produits par évaporation d'une goutte de 10  $\mu\text{m}$  d'une solution de molécules de Por-Co dans le DCM déposée directement à la surface des CNTFET suivi d'un protocole décrit précédemment (voir section 3).

Les résultats des caractéristiques  $I_{ds}=f(V_g)$  pour les SWNTs-FET avant et après fonctionnalisation par Por-Co sont présentés dans la figure 4.17. La courbe noire présente les SWNTs vierges et la courbe verte les Por-Co-SWNTs. La comparaison de ces courbes montre que le courant diminue lors de l'adsorption de Por-Co, ce qui confirme que la molécule perturbe le flux d'électrons. De plus, un déplacement considérable des tensions  $V$  vers des valeurs négatives après la fonctionnalisation a été observé, confirmant le type de dopage n appliqué sur les SWNTs par Por-Co. Les mêmes résultats ont été trouvés pour la fonctionnalisation du graphène par la même molécule, révélant un dopage de type n.

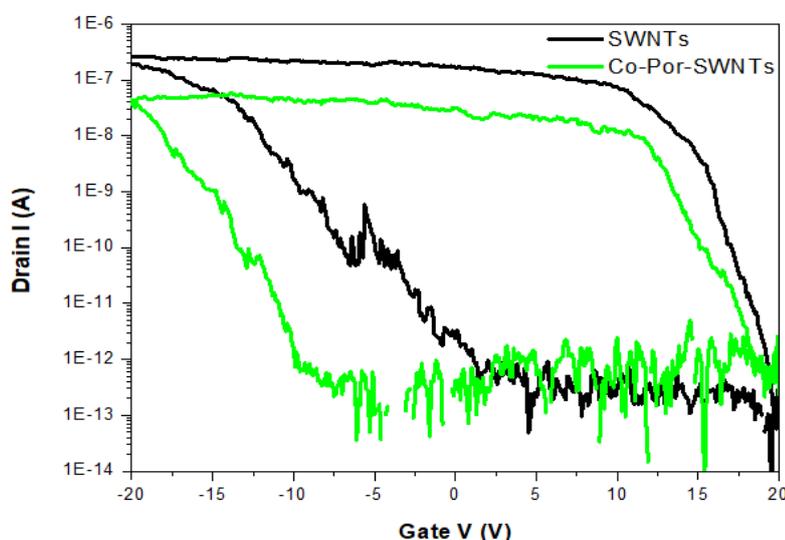


Figure 4.17 : les caractéristiques  $I_{ds}$  vs  $V_g$  pour CNTFET (black) et CNTFET avec une Por-Co (vert).  $V_{ds} = 2V$ .

#### 4. Conclusion

Dans cette étude expérimentale effectuées par le Dr. Fatima Bouanis, les métalloporphyrines et les métallophthalocyanines ont été utilisées pour l'élaboration de nouveaux nano-hybrides à base de SWNTs et de graphène. Seule la fonctionnalisation par la molécule Por-Co a été présentée dans ce chapitre, montrant la stabilité de ces systèmes fabriqués.

Une série d'analyses microscopiques, spectroscopiques et électriques a révélé que la molécule Por-Co interagit de manière non covalente avec la surface des nanomatériaux (SWNTs et graphène) en formant une interaction de type  $\pi$ - $\pi$  stacking, ce qui permet de préserver leurs propriétés électroniques. Ces résultats ont aussi montré l'existence d'un transfert de charge de la Por-Co vers les nanomatériaux, confirmant un dopage de type n.

D'autres résultats expérimentaux de la fonctionnalisation des SWNTs par Pht-Co (Co(II) phthalocyanine) et Por-FeCl (chlorure de 5,10,15,20-tétraphényl 21H,23H-porphyrine fer (III))

ont montré qu'il s'agit d'une fonctionnalisation non-covalente ainsi que l'existence d'un transfert de charge des molécules vers les SWNTs, indiquant un dopage type n<sup>205</sup>. Compte tenu de la robustesse et de l'évolutivité que présentent les résultats concernant l'approche de fonctionnalisation, nos collaborateurs expérimentateurs pensent que ces résultats sont extrêmement prometteurs pour le développement d'applications futures de détection sélective de gaz à base de SWNTs.

En ce qui concerne le graphène, d'autres molécules ont également été utilisées pour le fonctionnaliser, à savoir une Por-FeCl (chlorure de 5,10,15,20-tétraphényl 21H,23H-porphyrine fer (III)) et une Phc-Fe (fer(II) phtalocyanine). Les résultats expérimentaux ont montré la formation de nouveaux matériaux nano-hybrides par des liaisons non-covalentes entre les molécules et la surface du graphène. Il a également été montré qu'un transfert de charge existe entre les adsorbats et le graphène, révélant un dopage de type n pour Phc-Fe et un dopage de type p pour Por-FeCl.

Ces résultats expérimentaux seront comparés aux résultats théoriques issus des calculs de la DFT dans le chapitre 5.



## Chapitre 5

# La fonctionnalisation des nanomatériaux carbonés (SWNT(8,0) et graphène) par une série de porphyrines/phtalocyanines pour la détection des gaz CO/NO

### 1. Introduction

Les capteurs de gaz sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines tels que la production industrielle, la santé (médecine), l'industrie automobile, la sécurité alimentaire et l'environnement<sup>282, 283, 284, 285, 286, 17</sup>. Parmi les gaz toxiques, le monoxyde de carbone (CO) est l'un des gaz les plus dangereux dans la pollution de l'air et pour la vie humaine. Le CO est produit par la combustion incomplète des carburants et se trouve couramment dans les gaz d'échappement des automobiles, la combustion des carburants domestiques, etc. Il est hautement toxique et extrêmement dangereux car il est incolore et inodore et connu pour être capable de causer la mort silencieusement<sup>37</sup>. Il a un effet direct sur le corps humain en raison de son affinité pour l'hémoglobine sanguine, qui inhibe l'absorption d'oxygène dans le sang. La formation du complexe carboxyhémoglobine peut affecter profondément la santé humaine à la fois sur une base aiguë et chronique. Le CO peut également se trouver dans les espaces fermés, notamment les bâtiments résidentiels à un niveau de 0.5 à 30 ppm<sup>287</sup>. Les effets du CO sur la santé dépendent de sa concentration et de sa durée d'exposition. L'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) recommande une qualité de l'air ambiant de 9 ppm de CO ou moins en moyenne sur 8 h et de 35 ppm ou moins sur 1 h<sup>287</sup>. À des niveaux de CO supérieurs à 70 ppm, les symptômes peuvent inclure des maux de tête, de la fatigue et des nausées. À des concentrations soutenues de CO supérieures à 150–200 ppm, la désorientation, l'inconscience, la perte de contrôle musculaire, la modification du rythme cardiaque, des troubles respiratoires et le décès sont possibles<sup>288</sup>. Les capteurs de CO sont donc nécessaires dans diverses situations, notamment en milieu confiné<sup>289</sup>.

L'oxyde nitrique (NO) est considéré également comme l'un des gaz les plus toxiques et constitue une menace pour la santé humaine<sup>38, 39</sup>. Le gaz NO est facilement transformé par oxydation, en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>)<sup>290</sup>, qui est un gaz encore plus toxique. L'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>) est généré principalement par la combustion de carburant dans l'industrie et les émissions automobiles. Ce gaz peut provoquer plusieurs maladies même à de faibles concentrations<sup>291</sup>. La détection de ce gaz à de faibles concentrations est donc primordiale. Par exemple, elle peut aussi être utilisée pour prévenir des maladies respiratoires telle que l'asthme<sup>292</sup>. Le

développement de capteurs très sensibles pour la détection de faibles concentrations des gaz CO et NO est donc un défi. La surveillance environnementale de ces gaz et produits chimiques toxiques dans la plage de 1 ppm à quelques ppb par des capteurs très sensibles est extrêmement importante pour contrôler le niveau de polluants et éviter les risques pour la santé humaine.

On a vu précédemment que les nanotubes de carbone et le graphène présentent des caractéristiques excellentes pour la détection de différents gaz <sup>32</sup> et que leur fonctionnalisation non-covalente est une bonne stratégie pour améliorer la sélectivité (voir chapitre 2).

Les principales approches de la fonctionnalisation des nanomatériaux de carbone (SWNTs et graphène) peuvent être divisées en deux grandes catégories, à savoir les approches covalentes et non covalentes. Contrairement à la fonctionnalisation covalente, l'un des principaux avantages de la fonctionnalisation non covalente est la conservation de la structure électronique des nanomatériaux carbonés, en empêchant une perturbation de leurs structures de base et en préservant leur conjugaison intrinsèque. La physisorption de nombreuses espèces aromatiques sur la surface des SWNTs et du graphène par empilement  $\pi$  ou interactions de van der Waals a été le sujet de plusieurs recherches expérimentales et théoriques <sup>293, 294, 295, 296</sup>. En effet, L'étude de l'adsorption des molécules sur la surface des nanomatériaux carbonés, notamment par physisorption, est une bonne méthode pour les intégrer dans les dispositifs nanoélectronique <sup>297</sup>. De plus, l'adsorption non covalente des molécules aromatiques sur les nanomatériaux, grâce aux interactions  $\pi$ - $\pi$ , est une voie prometteuse pour modifier les propriétés des nanotubes de carbone (SWNTs) et du graphène sans détruire leurs structures <sup>198, 212, 166, 298</sup> (voir l'introduction du chapitre 4).

Les porphyrines et les phtalocyanines présentent des propriétés photophysiques et électrochimiques uniques <sup>299</sup>. Elles possèdent une structure électronique conjuguée délocalisée. Ce sont des structures aromatiques idéales pour établir des interactions d'empilement  $\pi$  avec les parois latérales des SWNTs et du graphène <sup>296</sup>. Les porphyrines et les phtalocyanines, en s'adsorbant sur la surface du graphène et des SWNTs, conduisent à des composés nano-hybrides avec une stabilité chimique élevée et des propriétés physico-chimiques, physiques et structurelles uniques <sup>210, 208, 255, 300</sup>. Il a été montré dans des travaux précédents que les porphyrines forment des interactions  $\pi$ - $\pi$  avec la surface des nanomatériaux carbonés <sup>301, 302</sup>. Ainsi, il a été démontré expérimentalement que les porphyrines de Zn (Por-Zn) peuvent se fixer à la surface des SWNTs <sup>210</sup>. Une étude théorique a été effectuée sur l'adsorption des molécules NO, CO et O<sub>2</sub> sur une porphyrine de Co déposée sur du Au(111), Ag(111) et Cu(111) et il a été montré que CO se fixe presque verticalement sur le substrat Por-Co/métal et que NO s'incline

<sup>303</sup>. Dans des travaux théoriques précédents, il a été montré que la présence de ligands tels que la molécule CO induisait une perturbation de la structure électronique des porphyrines de fer et de cobalt pouvant entraîner des modifications considérables de leurs propriétés électroniques et optiques <sup>304</sup>. L'étude de l'adsorption du gaz CO sur une porphyrine sans centre métallique et sur une série de porphyrines avec différents centres métalliques a été effectuée précédemment <sup>305</sup> a montré que CO préfère être adsorbé sur des porphyrines de Co et de Fe, provoquant un transfert de charge, contrairement aux porphyrines de Zn ou de Cu.

Les études théoriques sont très utiles pour la compréhension globale de la nature de la chimie de fonctionnalisation des nanomatériaux carbonés. Dans la suite de ce chapitre, les résultats de nos collaborateurs expérimentateurs, sont comparés à nos résultats théoriques portant sur la fonctionnalisation non covalente de SWNT(8,0) et de graphène par une série de porphyrines et de phtalocyanines métalliques (Voir les sections 3 et 4). Environ 90% des nanotubes de carbone utilisés par nos collaborateurs expérimentateurs sont des semi-conducteurs (voir chapitre 4). Ainsi, comme dans le chapitre 3, le SWNT zigzag (8,0) a été choisi <sup>245, 205, 306</sup>.

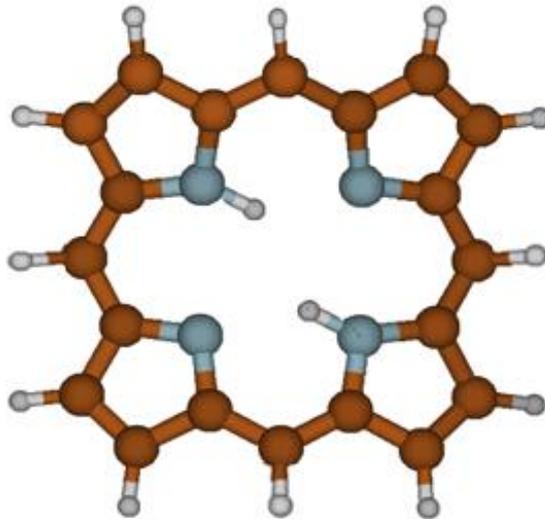
Le chapitre présent est organisé de la façon suivante : une section sur l'étude théorique des systèmes moléculaires suivie de deux grandes sections. Chaque nanomatériau, SWNT(8,0) et le graphène, sa fonctionnalisation par une série de porphyrines/phtalocyanines, et l'effet de la fonctionnalisation sur la détection des gaz CO et NO sont étudiés dans une section dédiée.

Tous les calculs théoriques ont été effectués en utilisant la DFT avec les forces de dispersion incluses à l'aide du code CRYSTAL17. La dispersion devrait avoir un effet important sur l'adsorption des molécules aromatiques étendues <sup>307</sup>.

## **2. Etudes des systèmes moléculaires :**

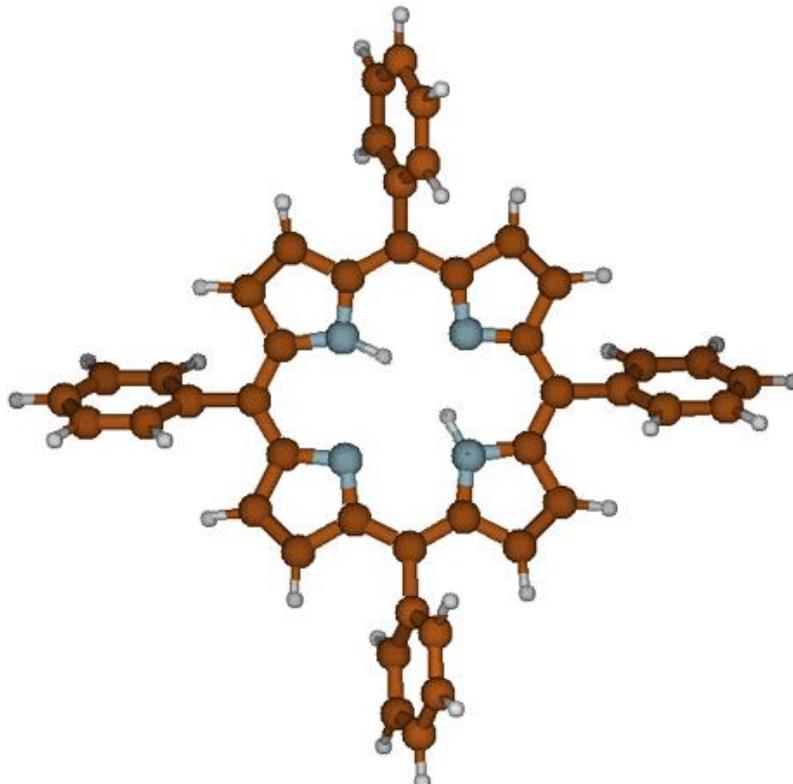
### **2.1. Molécules fonctionnalisantes :**

La porphine est le noyau fondamental des porphyrines, c'est l'exemple le plus simple d'une molécule de porphyrine dont la structure générique consiste en un macrocycle de quatre groupes pyrrole.



*Figure 5.1 : Représentation de la géométrie de la porphine.*

Le tétraphénylporphyrine a quatre groupes phényle attachés au macrocycle.



*Figure 5.2 : Représentation géométrique de la tétraphénylporphyrine.*

Les deux atomes H internes peuvent également être facilement remplacés par un centre métallique (Me) en se liant aux atomes N des groupements pyrrole.

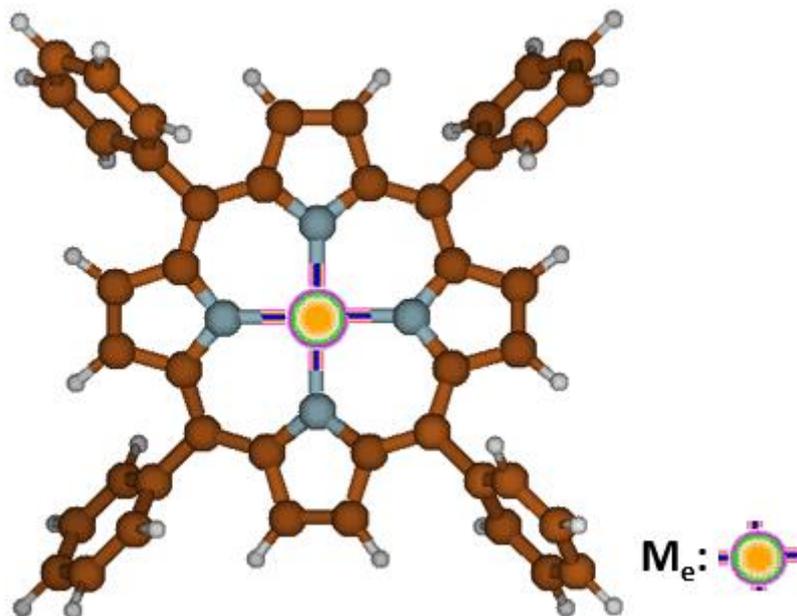


Figure 5.3 : Représentation de la géométrie de la tétraphénylporphyrine avec centre métallique ( $Me$ ).

Cette capacité à posséder des centres métalliques en plus de la possibilité d'être fonctionnalisées par des groupes latéraux en étant des composés hautement conjugués<sup>308</sup> fait de ces molécules organiques des espèces particulièrement intéressantes. Il existe une autre classe de macrocycles tétrapyrroliques entièrement synthétiques, à savoir les phtalocyanines<sup>309</sup>. Comme les porphyrines, ce sont des macrocycles aromatiques hautement conjugués avec une structure plane.

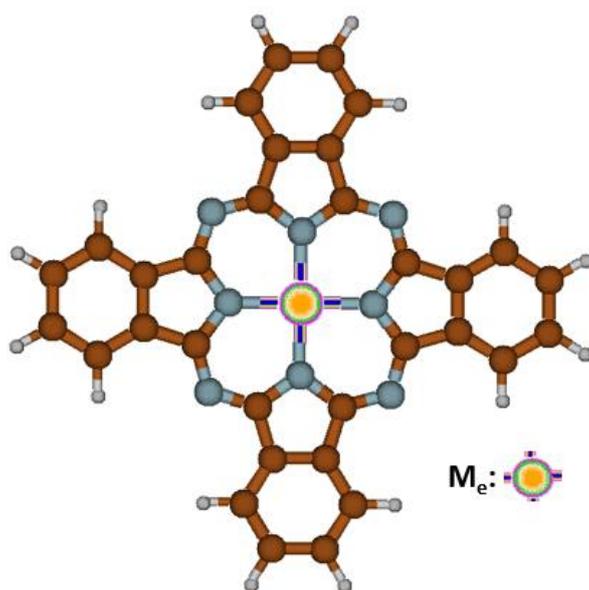


Figure 5.4 : Représentation de la géométrie d'une phtalocyanine avec centre métallique ( $Me$ ).

Les structures des porphyrines et phtalocyanines utilisées pour la fonctionnalisation des nanomatériaux sont présentées dans la figure 5.1, avec leurs noms complets issus de la nomenclature et les abréviations utilisées par la suite.

Dans les complexes avec des métaux de transition, la différence d'énergie entre les états électroniques de multiplicités de spin différentes est petite. La théorie du champs cristallin donne une estimation sur la multiplicité de spin de ces systèmes, cependant les calculs théoriques permettent de donner une meilleure description en prenant en compte toutes les interactions entre les particules du système (Voir chapitre 1). La DFT est très utilisée pour les calculs de structure électronique des complexes comprenant des métaux de transition<sup>310</sup>. Le but est de déterminer la multiplicité de spin de l'état fondamental des molécules fonctionnalisantes avant leurs adsorptions sur la surface des nanomatériaux.

Une optimisation géométrique a été faite pour les porphyrines et les phtalocyanines listées dans la figure 5.1, pour des états de multiplicités de spin différentes à l'aide du code GAUSSIAN<sup>226</sup>. La fonctionnelle PBE0 en incluant les forces de dispersions (D3BJ) a été employée avec la base gaussienne 6-31G\*\*. Pour les systèmes qui contiennent un ou plusieurs électrons non appariés, à couches ouvertes, des calculs non-restreints UPBE0 sont employés.

La figure 5.5 représente les structures optimisées des molécules Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl. Ces structures énergétiquement optimisées montrent que les Pht-Co et Pht-Fe sont planes et que les Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl sont non-planes, leurs quatre groupes phényle ayant pivoté par rapport au macrocycle central en provoquant une légère déformation de ce dernier.

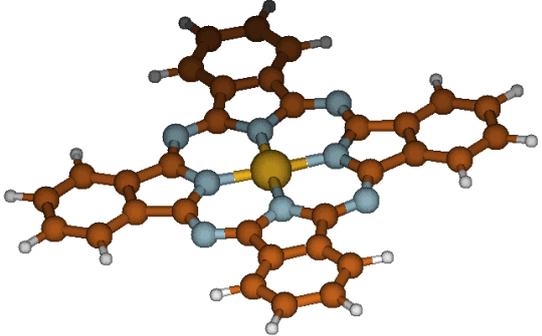
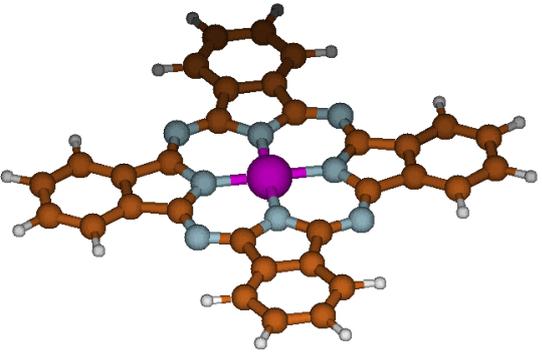
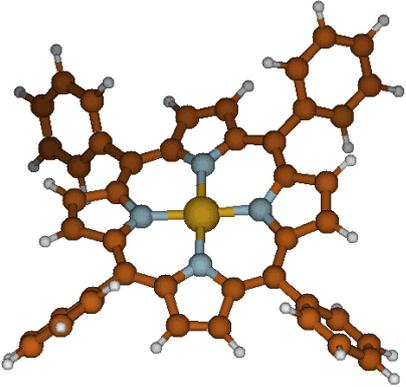
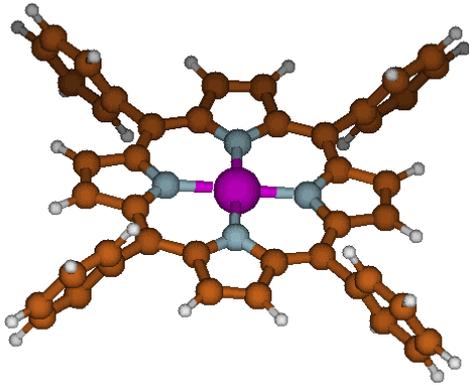
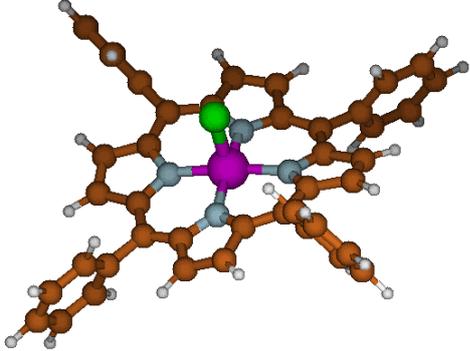
<p><b>Pht-Co</b> cobalt(II) phtalocyanine</p>	<p><b>Pht-Fe</b> fer(II) phtalocyanine</p>
	
<p><b>Por-Co</b> 5,10,15,20-tétraphényl-21H,23H- porphyrine cobalt(II)</p>	<p><b>Por-Fe</b> 5,10,15,20-Tétraphényl-21H,23H- porphyrin fer(II)</p>
	
<p><b>Por-FeCl</b> chlorure de 5,10,15,20-tétraphényl 21H,23H-porphyrine fer (III)</p>	
	

Figure 5.5 : Les géométries optimisées des molécules fonctionnalisantes calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

Table 5.1 : énergies totales des molécules fonctionnalisantes calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

Molécule	Multiplicité de spin S(S+1)	Energie totale ( $E_{\text{tot}}$ ) en u.a., de l'état fondamental	$\langle S^2 \rangle$ $\langle S^2 \rangle$ corrigé
Pht-Co (Co(II))	<b>Doublet (S=1/2)</b> 0.75	-3047.84653297	0.7572 0.7500
	Quadruplet (S=3/2) 3.75	-3047.83960122	3.7603 3.7500
Pht-Fe (Fe(II))	Singulet (S=0)	-2928.76040596	0
	<b>Triplet (S=1)</b> 2.	-2928.81728305	2.0430 2.0007
	Quintuplet (S=2) 6.	-2928.77460692	6.0570 6.0009
Por-Co (Co(II))	<b>Doublet (S=1/2)</b> 0.75	-3292.97104092	0.7566 0.7500
	Quadruplet (S=3/2) 3.75	-3292.95271869	3.7578 3.7500
Por-Fe (Fe(II))	Singulet (S=0)	-3173.88640992	0
	<b>Triplet (S=1)</b> 2.	-3173.94915733	2.0270 2.0004
	Quintuplet (S=2) 6.	-3173.94011088	6.0089 6.0000
Por-FeCl (Fe(III))	Doublet (S=1/2) 0.75	-3633.98713878	0.8523 0.7518
	<b>Quadruplet (S=3/2)</b> 3.75	-3634.01716593	3.7924 3.7503

Le tableau 5.1 regroupe les énergies des états électroniques les plus bas pour différentes multiplicités de spin obtenues après optimisation de géométrie pour chaque molécule. Afin de vérifier la contamination de spin, les valeurs moyennes de l'opérateur  $\langle S^2 \rangle$  pour les différentes multiplicités de spin sont également présentées dans le tableau 5.1. La valeur finale de  $\langle S^2 \rangle$  est toujours le meilleur contrôle de la quantité de contamination de spin présente. L'opérateur  $\langle S^2 \rangle$  corrigé correspond à la valeur après l'étape d'annihilation de spin.

Dans les calculs UPBE0 avec Gaussian, une étape d'annihilation de spin est intégrée, permettant de supprimer un grand pourcentage de la contamination de spin de la fonction d'onde à un moment donné du calcul. Cela aide à minimiser la contamination du spin mais ne l'empêche pas complètement. Cette approche implique l'annihilation du premier contaminant de spin de la matrice de densité avant de construire la matrice de Fock à chaque étape de la solution auto-cohérente des équations Hartree-Fock <sup>311</sup>.

Dans l'étude comparative des états de spin de chaque complexe, il a été constaté que 3 états de spin différents sont possibles (singulet, triplet, quintuplet) pour les molécules contenant l'ion Fe(II) et que l'état triplet (Fe, 3d<sup>6</sup>) avec deux électrons célibataires sur les orbitales d<sub>yz</sub> et d<sub>xz</sub> est énergétiquement préférable. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux <sup>312</sup> et théoriques antérieurs <sup>313</sup>. En ce qui concerne, les espèces contenant les ions Fe (III) et Co(II), deux états de spin sont possibles (doublet et quadruplet). Ce sont les états quadruplets qui sont préférables énergétiquement pour les espèces avec du Fe(III), en accord avec les résultats de la Ref. <sup>313</sup>, et les états doublets pour celles contenant du Co(II). La multiplicité de spin associée à l'état électronique le plus stable pour chaque système est désignée en gras dans le tableau 5.1.

Le tableau 5.2 donne les orbitales frontières des molécules Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl. Selon les cas, les orbitales d du métal central sont plus ou moins impliquées. Les énergies des orbitales HOMO et LUMO varient peu avec le métal central pour les phtalocyanines et les variations sont plus importantes pour les porphyrines.

Le tableau 5.3 donne les représentations et les énergies des orbitales d des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe qui donneront une interaction maximale avec les orbitales frontières des molécules CO et NO. On constate que les orbitales d du cobalt diminuent fortement en énergie entre la phtalocyanine et la porphyrine et que le changement de centre métallique dans la porphyrine entraîne des variations plus limitées. Par contre, le fer à gauche du cobalt dans le tableau périodique, il est normal de constater que les orbitales d du fer sont plus hautes en énergie que celles du cobalt dans la porphyrine. Le mélange des orbitales d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub> avec les orbitales de la macromolécule est plus important dans Por-Fe.

Ces orbitales ainsi que les orbitales frontières du tableau 5.2 seront utiles dans la suite de l'étude pour comprendre le mécanisme de fixation des gaz CO et NO.

Table 5.2 : orbitales frontières (eV) des molécules Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

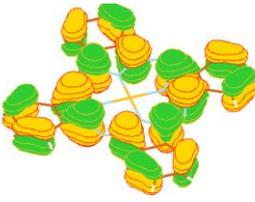
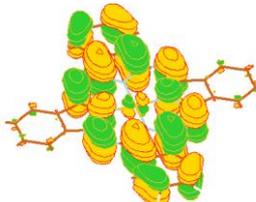
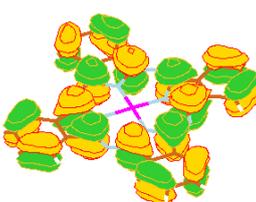
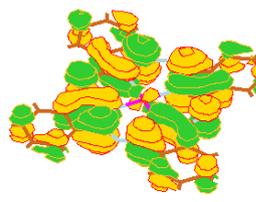
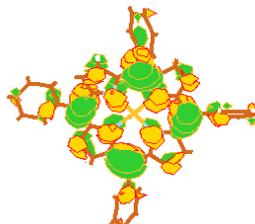
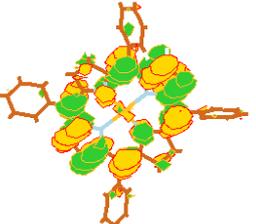
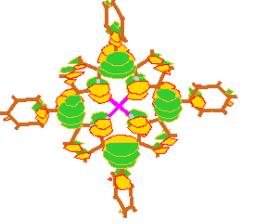
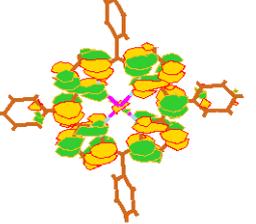
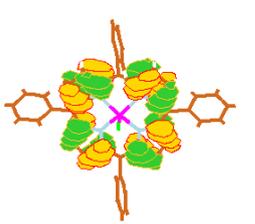
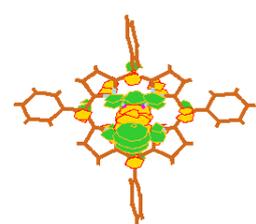
Pht-Co (Co(II))		Pht-Fe (Fe(II))	
HOMO E= -5.1144 eV	LUMO E= -2.6558 eV	HOMO E= -5.1147 eV	LUMO E= -2.6624 eV
			
Por-Co (Co(II))		Por-Fe (Fe(II))	
HOMO E= -5.1742 eV	LUMO E= -1.9930 eV	HOMO E= -4.9734 eV	LUMO E= -2.1799 eV
			
Por-FeCl (Fe(III))			
HOMO E = -5.2608 eV	LUMO E= -2.3405 eV		
			

Table 5.3 : orbitales  $d_z^2$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  en (eV) des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

Energie de l'orbitale	Pht-Co	Por-Co	Por-Fe
$d_{z^2}$ (eV)	-8.4491	-7.6720	-7.5446
$d_{xz}$ , $d_{yz}$ (eV)	-6.6578 -8.0812	-6.1041 -7.7863	-5.9558 -6.4352 -7.6962 -8.3789

## 2.2. Interaction molécule-gaz :

Les interactions des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe avec les deux molécules NO et CO, ont été étudiées théoriquement. Toutes les géométries ont été optimisées à l'aide du code GAUSSIAN, en utilisant la méthode PBE0-D3/6-31G\*\* et les structures les plus stables énergétiquement sont présentées dans la figure 5.6. Les molécules CO et NO interagissent avec les porphyrines et les phtalocyanines en se fixant au centre métallique (Me) via les atomes de carbone et d'azote, respectivement, en accord avec les travaux précédents<sup>314</sup> pour CO. CO se fixe verticalement par rapport au macrocycle central, tandis que NO a tendance à s'incliner.

De la même manière, les multiplicités de spin ont également été étudiées et les énergies de tous les systèmes étudiés sont présentées dans le tableau 5.4 pour différentes multiplicités de spin. Pour les complexes contenant l'ion Co(II), les états doublet et singulet sont préférables énergétiquement pour CO et NO, respectivement. Pour les systèmes avec l'ion Fe(II), c'est un état singulet qui est préférable énergétiquement pour Por-Fe+CO et un état doublet pour Por-Fe+NO. Les multiplicités de spin utilisées dans les calculs du tableau 5.3 pour chaque système sont mises en évidence en gras dans le tableau 5.4.

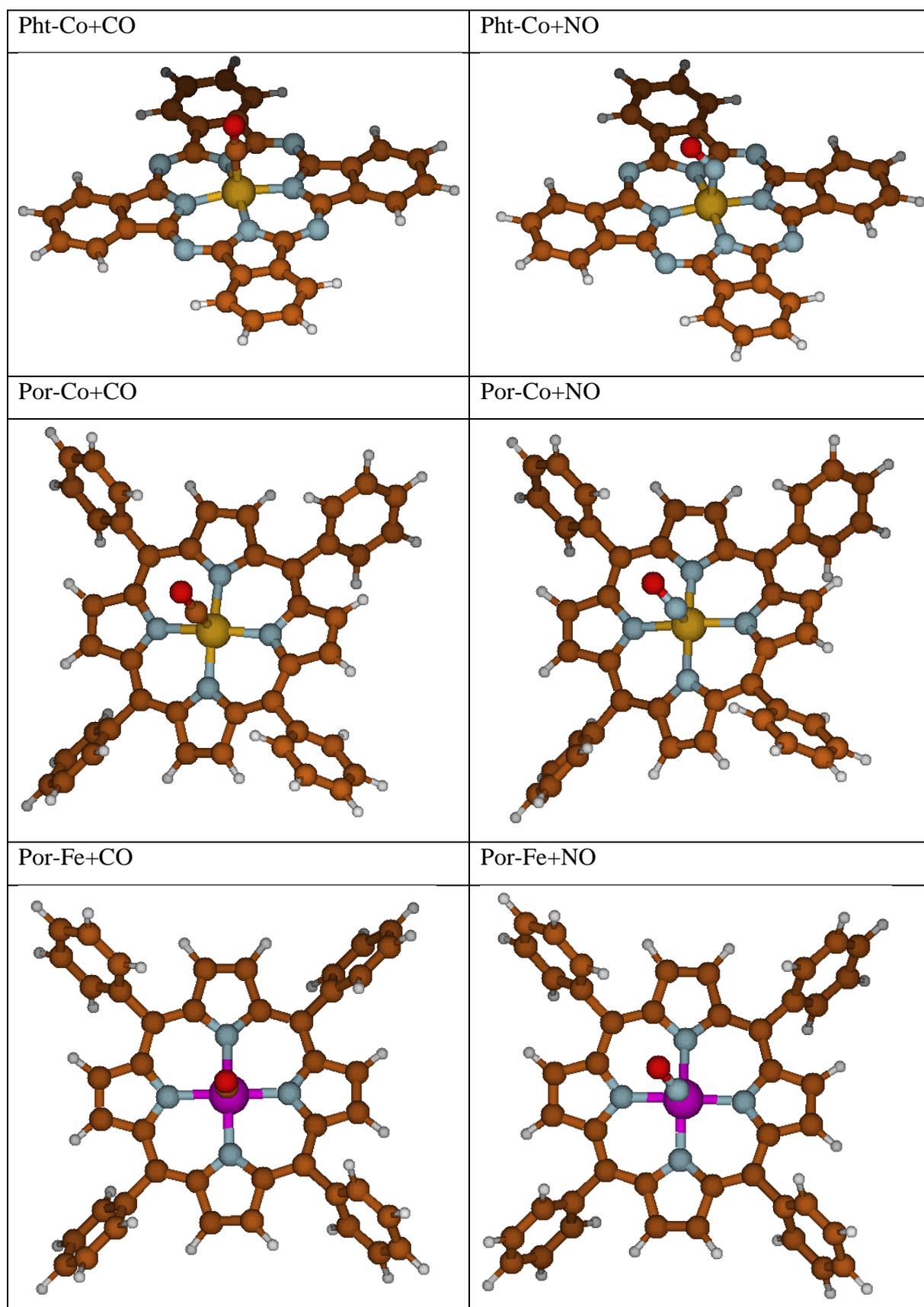


Figure 5.6 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments porphyrines ou phthalocyanines et les gaz (CO et NO) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*.

Table 5.4 : énergies totales des complexes molécules fonctionnalisantes + gaz calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

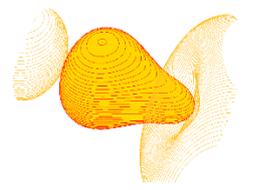
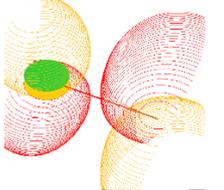
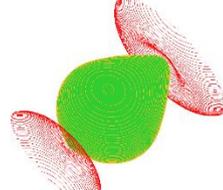
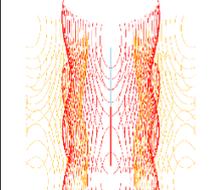
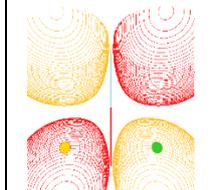
Molécule+gaz	Multiplicité de spin S(S+1)	Energie totale (E <sub>tot</sub> ) en u.a, de l'état fondamental	<S <sup>2</sup> > <S <sup>2</sup> > corrigé
Pht-Co (Co(II))+CO	<b>Doublet (S=1/2)</b> 0.75	-3161.04958074	0.7602 0.7501
	Quadruplet (S=3/2) 3.75	-3161.00666968	3.8009 3.7513
Pht-Co (Co(II))+NO	<b>Singulet (S=0)</b>	-3177.61775425	0.0000
	Triplet (S=1) 2.	-3177.60897832	2.0180 2.0002
	Quintuplet (S=2) 6.	-3177.55022468	6.0410 6.0007
Por-Co (Co(II))+CO	<b>Doublet (S=1/2)</b> 0.75	-3406.17601695	0.7615 0.7501
	Quadruplet (S=3/2) 3.75	-3406.15695668	3.7692 3.7501
Por-Co (Co(II))+NO	<b>Singulet (S=0)</b>	-3422.74635339	0.0000
	Triplet (S=1) 2.	-3422.73668448	2.0266 2.0003
	Quintuplet (S=2) 6.	-3422.73154782	6.0096 6.0000
Por-Fe (Fe(II))+CO	<b>Singulet (S=0)</b>	-3287.15771057	0.0000
	Triplet (S=1) 2.	-3287.14718153	2.0347 2.0006
	Quintuplet (S=2) 6.	-3287.14842996	6.0606 6.0003
Por-Fe (Fe(II))+NO	<b>Doublet (S=1/2)</b> 0.75	-3303.73613001	1.6731 1.3943
	Quadruplet (S=3/2) 3.75	-3303.71535727	3.7912 3.7506

Afin de vérifier l'absence de contamination de spin dans les résultats issus du code CRYSTAL, des calculs d'énergie « single-point » ont été effectués à l'aide du code GAUSSIAN pour toutes les géométries optimisées. Les valeurs de l'opérateur  $\langle S^2 \rangle$  ont été vérifiées et aucune contamination de spin importante n'a été trouvée pour la plupart des cas. L'optimisation de la géométrie du système Por-Fe+NO pour  $S = 1/2$  présente une contamination de spin avec  $\langle S^2 \rangle$  corrigé = 1.3943 (voir tableau 5.4). Cependant le calcul de l'énergie effectué avec GAUSSIAN pour la géométrie optimisée avec CRYSTAL, présente une contamination de spin négligeable avec  $\langle S^2 \rangle$  corrigé = 0.7534.

Les longueurs de liaisons, les énergies des orbitales frontières ainsi que l'écart d'énergie HOMO-LUMO ont été calculés au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN, avant et après l'interaction (voir tableau 5.6). Les longueurs de liaison  $d_{C-O}$  et  $d_{N-O}$  de CO et NO libres sont respectivement de 1.14 Å et 1.15 Å. Après l'adsorption de ces deux gaz, nous remarquons qu'il n'y a pas de changement significatif de la longueur de  $d_{C-O}$  contrairement à la longueur de  $d_{N-O}$  qui est allongée. Les valeurs des distances entre les molécules (porphyrines et phtalocyanine) et les gaz (CO et NO)  $d_{\text{Molécule-gaz}}$  indiquent que l'adsorption molécule-gaz est une chimisorption. Les longueurs de liaison moyennes  $\overline{d_{Me-N}}$  dans les porphyrines et les phtalocyanine sont légèrement allongées lors de l'adsorption des gaz, elles sont dans le même ordre de grandeur que les distances  $d_{\text{Molécule-gaz}}$  (voir le tableau 5.3), ceci confirme la nature chimisorption de l'interaction gaz-molécule. De plus, il a été démontré que les porphyrines de fer et de cobalt sont capables de se combiner avec une ou deux molécules de ligand<sup>255</sup>.

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO (pour les électrons  $\alpha$  et  $\beta$ ) ont été calculées pour les Pht-Co, Por-Co et Por-Fe avant et Pht-Co+gaz, Por-Co+gaz et Por-Fe+gaz après interactions, et sont répertoriés dans le tableau 5.6. Les résultats des électrons  $\alpha$  sont les seuls utilisés pour les interprétations. Les molécules libres présentent un écart LUMO-HOMO de 2.3936, 3.1415 et 2.6686 eV seulement pour Pht-Co, Por-Co et Por-Fe, respectivement. Avec l'adsorption de CO et NO, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO se déplacent et conduisent à une diminution de l'écart HOMO-LUMO pour Pht-Co+gaz et Por-Co+gaz, et à une augmentation de cet écart pour Por-Fe+gaz.

Table 5.5 : orbitales frontières (eV) des molécules CO et NO, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN.

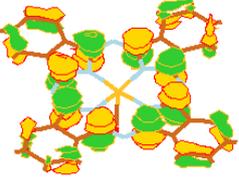
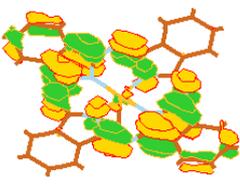
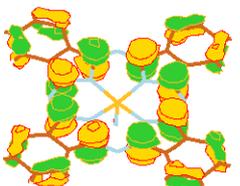
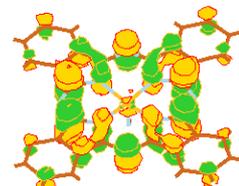
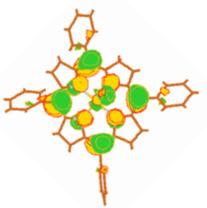
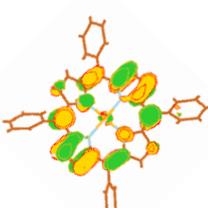
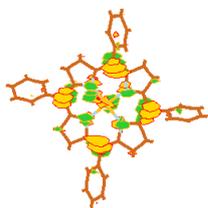
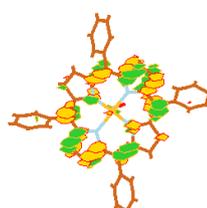
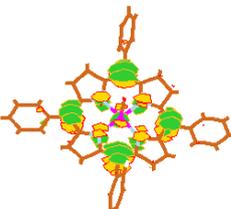
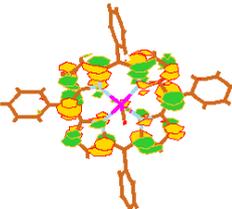
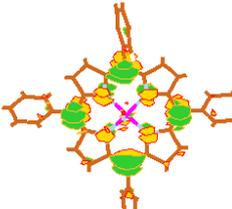
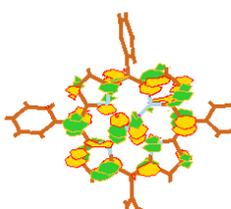
CO		NO		
<b>HOMO</b> E= -10.3866 eV	<b>LUMO</b> E= -0.2607 eV	<b>HOMO-1</b> E= -13.4756 eV	<b>HOMO</b> E= -6.0945 eV	<b>LUMO</b> E= -2.4553 eV
				

Les orbitales des molécules diatomiques du tableau 5.5 permettent d'expliquer que CO est donneur d'électrons dans la plupart des cas. En effet, son orbitale LUMO est très haute en énergie, contrairement à NO dont l'orbitale HOMO n'est que partiellement occupée et dont l'orbitale LUMO est assez basse en énergie. Ces deux arguments impliquent que NO est un accepteur d'électrons.

Table 5.6 : longueurs de liaisons (Å), énergies des orbitales frontières (eV), énergie de l'écart HOMO-LUMO (eV) pour les électrons  $\alpha$  et  $\beta$ , pour les molécules + gaz avant et après leurs interactions, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.6.

Gaz	CO		NO			
$d_{C-O}$ où $d_{N-O}$ (Å)	1.14		1.15			
Molécules	Pht-Co		Por-Co		Por-Fe	
$\overline{d_{Me-N}}$ (Å)	1.91		1.95		1.98	
HOMO (eV) : $\alpha$ $\beta$	-5.1144 -5.1340		-5.1742 -5.1838		-4.9734 -5.2123	
LUMO (eV) : $\alpha$ $\beta$	-2.6558 -2.6395		-1.9930 -2.0036		-2.1799 -2.0373	
$E_g$ (eV) : $\alpha$ $\beta$	2.4585 2.4945		3.1813 3.1802		2.7935 3.1750	
Molécules-gaz	Pht-Co+CO	Pht-Co+NO	Por-Co+CO	Por-Co+NO	Por-Fe+CO	Por-Fe+NO
$d_{molécule-gaz}$	1.95	1.78	1.94	1.77	1.70	1.81
$d_{C-O}$ où $d_{N-O}$ (Å)	1.14	1.16	1.14	1.17	1.15	1.18
$\overline{d_{Me-N}}$ (Å)	1.93	1.92	1.97	1.95	1.98	1.99
HOMO (eV) : $\alpha$ $\beta$	-5.1206 -5.1438	-5.1696	-5.0513 -5.1974	-5.2091	-5.3225	-5.1791 -5.3087
LUMO (eV) : $\alpha$ $\beta$	-2.6860 -2.6577	-2.7203	-2.0545 -2.0354	-2.0855	-2.0384	-2.1562 -2.2659
$E_g$ (eV) : $\alpha$ $\beta$	2.4346 2.4860	2.4493	2.9968 3.1620	3.1236	3.2841	3.0229 3.0428

Table 5.7 : Orbitales frontières (eV) des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe + CO/NO, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Pht-Co+CO		Pht-Co+NO	
<b>HOMO</b> E= -5.1206 eV	<b>LUMO</b> E= -2.6860 eV	<b>HOMO</b> E= -5.1696 eV	<b>LUMO</b> E= -2.7203 eV
			
Por-Co+CO		Por-Co+NO	
<b>HOMO</b> E= -5.0513 eV	<b>LUMO</b> E= -2.0545 eV	<b>HOMO</b> E= -5.2091 eV	<b>LUMO</b> E= -2.0855 eV
			
Por-Fe+CO		Por-Fe+NO	
<b>HOMO</b> E= -5.3225 eV	<b>LUMO</b> E= -2.0384 eV	<b>HOMO</b> E= -5.1791 eV	<b>LUMO</b> E= -2.1562 eV
			

Le tableau 5.7 donne les orbitales frontières des systèmes composés des molécules Pht-Co, Pro-Co et Por-Fe fixées par CO ou NO. La première inspection de ces orbitales indique que ces orbitales sont essentiellement des orbitales moléculaires du macrocycle et ne participent donc que peu à la liaison du gaz. Ce résultat est confirmé par la comparaison avec les orbitales du tableau 5.2. Cependant la variation de la position de l'orbitale HOMO avec la fixation du gaz est un bon indicateur de la nature donneur ou accepteur d'électrons de ce dernier.

Pour NO, l'orbitale HOMO de la macromolécule diminue en énergie dans les 3 cas après fixation de la diatomique (cf. tableaux 5.7 et 5.2), confirmant sa nature accepteur d'électrons.

Par contre la fixation de CO provoque la diminution de l'énergie de l'orbitale HOMO dans Por-Fe indiquant un caractère accepteur, et son augmentation dans Por-Co indiquant un caractère donneur. Dans Pht-Co, la variation de l'énergie de l'orbitale HOMO est quasi négligeable. Pour comprendre l'origine de ce changement de nature donneur vers accepteur de CO, il est nécessaire de regarder la façon dont les molécules diatomiques se fixent sur les macrocycles via les centres métalliques en interagissant avec les orbitales d.

NO se fixe au centre métallique via son orbitale  $\pi$  qui est à la fois HOMO et LUMO. Elle interagit avec les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du métal dans les 3 cas. L'implication de l'orbitale  $\pi$  de NO provoque un recouvrement possible avec les orbitales  $\pi$  du macrocycle et explique pourquoi NO se fixe avec une géométrie inclinée. L'orbitale HOMO-1  $\sigma$  intervient également en interagissant avec l'orbitale  $dz^2$  du métal.

Contrairement à NO, CO se fixe au centre métallique essentiellement via l'interaction de son orbitale HOMO  $\sigma$  avec l'orbitale  $dz^2$  du métal, ce qui donne une géométrie de fixation verticale et un caractère donneur d'électrons comme avec Pht-Co. Cependant, le caractère donneur est limité au niveau de la variation de l'orbitale HOMO, car l'interaction  $\sigma$ /CO et  $dz^2$ /Pht provoque l'apparition d'orbitales liantes très basses en énergie et une orbitale quasi-non-liante dans la zone des orbitales frontières. En effet  $\sigma$ /CO et  $dz^2$ /Pht ont des énergies comparables (cf tableaux 5.5 et 5.3). Dans le cas de sa fixation avec Por-Co, l'orbitale  $\pi$  liante de CO intervient également en interagissant avec les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du métal. Cette interaction supplémentaire rajoute un caractère liant et renforce la liaison entre Por-Co et CO. Dans le cas de sa fixation avec Por-Fe, la position en énergie plus élevée des orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  du fer par rapport aux mêmes orbitales du cobalt provoque une interaction avec l'orbitale LUMO  $\pi$  de CO et un effet accepteur d'électrons. Ce phénomène connu sous le nom de retro-donation a été également identifié dans la référence <sup>315</sup>.

Le tableau 5.8 donne les charges de Mulliken pour les systèmes Pht-Co, Por-Co et Por-Fe + CO/NO. Les répartitions des charges vont dans le même sens que dans les conclusions précédentes, sauf pour Pht-Co+CO. Dans le cas de ce système, les variations de l'orbitale HOMO sont limitées (comme expliqué ci-dessus).

Table 5.8 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes Pht-Co, Pro-Co et Por-Fe + CO/NO au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)
Pht-Co+CO	-0.12931	0.12931
Pht-Co+NO	0.01847	-0.01847
Por-Co+CO	-0.09094	0.09094
Por-Co+NO	0.05253	-0.05253
Por-Fe+CO	0.02458	-0.02458
Por-Fe+NO	0.23856	-0.23856

Table 5.9 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) (entre Me (centre métallique) de la molécule et l'atome de C ou N suivant le gaz) calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Système A-B	$E_b$ (kJ/mol) A+B	$d_m$ (Å) A+B
Pht-Co+CO	-26.60	1.95
Pht-Co+NO	-33.81	1.78
Por-Co+CO	-37.74	1.94
Por-Co+NO	-39.18	1.77
Por-Fe+CO	-37.93	1.70
Por-Fe+NO	-67.06	1.81

Le tableau 5.9 donne les énergies de liaison et les distances minimales des systèmes molécules + gaz. Ces énergies sont en accord avec les remarques ci-dessus. L'implication des orbitales  $\pi$  de la diatomique à la fois avec le centre métallique et les orbitales  $\pi$  du macrocycle provoque une augmentation de l'énergie de liaison. La liaison la plus forte est pour le système Por-Fe+NO, car dans ce système l'interaction entre les orbitales HOMO-1  $\sigma$  /NO et  $dz^2$ /Por donne une orbitale liante plus basse en énergie par rapport aux 2 autres cas de fixation de NO.

### 3. Fonctionnalisation non covalente de SWNT(8,0) par une série de porphyrines/phtalocyanines pour la détection des gaz CO/NO

#### 3.1. Détails de calculs :

Des calculs DFT périodiques à couches ouvertes ont été appliqués à l'aide du code CRYSTAL17<sup>218</sup>, afin d'obtenir les géométries optimisées ainsi que les propriétés électroniques des systèmes : SWNT(8,0), SWNT(8,0)-porphyrines où phtalocyanines et SWNT(8,0)-

porphyrines où phtalocyanines-gaz. Le SWNT(8,0) a été modélisé en utilisant une supercellule de  $5 \times 5$  (160 atomes). La fonctionnelle PBE0<sup>47</sup> a été employée pour les systèmes SWNT(8,0), il a été montré dans le chapitre 3 que la fonctionnelle PBE0 convient au SWNT(8,0)<sup>219</sup>. Tous les atomes à savoir le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fer et le cobalt ont été décrits à l'aide de l'ensemble de base tout électron 6-31G\*\*<sup>223,224</sup>. Afin d'améliorer la description des corrélations électroniques à longue distance et donc, les interactions entre les molécules et la surface des nanomatériaux. Les interactions de van der Waals à longue portée ont été prise en compte pour tous les calculs en utilisant la correction semi-empirique D3 de Grimme combinée à l'amortissement Becke-Johnson D3(BJ)<sup>109</sup>.

Pour la description des nanomatériaux, 6 vecteurs  $\vec{k}$  ont donc été employés pour modéliser le SWNT(8,0). Pour les optimisations géométriques et l'évaluation des énergies de Fermi, la grille  $10 \times 10$  Monkhorst-Pack/Gilat de points  $\vec{k}$  a été appliquée pour représenter la zone de Brillouin pour le SWNT(8,0). Pour les densités d'état (DOS), des grilles plus denses  $50 \times 50$  ont été utilisées pour le SWNT(8,0). Les structures de bande des systèmes du SWNT(8,0) sont décrites sur le chemin réciproque de la zone de Brillouin  $\Gamma - K$  où  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $K = \frac{\pi}{a}$  et  $a$  est le paramètre de maille. La convergence SCF de tous les systèmes a été obtenue en utilisant LEVSHIFT 10 1 et 18 1. Les troncatures des termes de coulomb et d'échange ont été contrôlées par cinq seuils : 11,11,11,15 et 30. FMIXING 30 et 50 a été utilisé et les seuils de convergence SCF ont été fixées à  $10^{-7}$  (valeur par défaut, voir plus de détails dans le manuel<sup>79</sup>). Le nombre d'électrons alpha et bêta est défini à l'aide du mot clé SPINLOCK. Le transfert de charge net ( $\Delta q$ ) a été calculé à l'aide de l'analyse de population de Mulliken<sup>122</sup>. L'énergie de liaison a été calculée pour chaque structure en interaction en tenant compte de la BSSE et de la distorsion géométrique, à l'aide des corrections de contrepoids (CP)<sup>231,85</sup> (voir l'Eq 1.54 dans le chapitre 1).

Selon l'approximation de Koopmans<sup>316</sup>, le potentiel d'ionisation ( $I_p$ ) et l'affinité électronique ( $E_A$ ) sont exprimés à partir de l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et de l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO)<sup>317</sup> :

$$I_p \approx -E^{HOMO} \quad \text{Eq 5.1}$$

$$E_A \approx -E^{LUMO} \quad \text{Eq 5.2}$$

### 3.2. Fonctionnalisation non covalente du SWNT(8,0)

Dans cette section, la fonctionnalisation non covalente des nanomatériaux carbonés par une série de porphyrines et de phtalocyanines a été élaborée théoriquement. Le choix des molécules fonctionnalisantes pour le SWNT a été fait par rapport au choix de nos collaborateurs expérimentateurs, mise à part la por-Fe qui a été rajoutée pour pouvoir l'utiliser dans la partie capture des gaz. La façon dont l'adsorption de chaque molécule se fait sur la surface du SWNT(8,0) a été recherchée et l'influence de la nature chimique de l'ion métallique central sur l'énergie de liaison a été étudiée.

L'état de spin de l'état électronique fondamental des complexes dépend du centre métallique Co ou Fe. En effet, pour les systèmes contenant l'ion Co(II), notés SWNT(8,0)+Pht-Co et SWNT(8,0)+Por-Co, des calculs électroniques à couches ouvertes ont été effectués et une multiplicité de spin doublet a été considérée. Les systèmes avec les ions Fe(II) et Fe(III), notés SWNT(8,0)+Por-Fe et SWNT(8,0)+Por-FeCl, ont également été traités comme des systèmes à couches ouvertes, en considérant respectivement états électroniques fondamentaux triplet<sup>318</sup> et quadruplet. A titre de comparaison, des calculs à couches ouvertes ont également été menés pour l'état électronique doublet le plus bas en énergie de SWNT(8,0)+Por-FeCl, noté d-SWNT(8,0)+Por-FeCl. Les résultats du système SWNT(8,0)+Por-FeCl sont toujours en cours de calculs et ils feront partie des perspectives de cette thèse. Le SWNT(8,0) est considéré comme un système- $\pi$  étendu et l'interaction des porphyrines et des phtalocyanines avec sa surface est principalement due à l'interaction d'empilement  $\pi$ - $\pi$ .

Les paramètres structurels du SWNT(8,0) ont été étudiés et présentés dans le chapitre 3. Les différentes géométries les plus stables des porphyrines et des phtalocyanines adsorbées sur la surface du SWNT(8,0) sont présentées dans la figure 5.7. A leurs géométries d'équilibre, les centres métalliques cobalt (II) et fer (II) des molécules Por-Co et Por-Fe se trouvent au sommet d'un centre hexagonal du SWNT(8,0). Alors que, les centres métalliques, cobalt (II) et fer (III) des molécules Pht-Co et Por-FeCl se positionnent au-dessus d'une liaison C=C du SWNT(8,0) de façon à favoriser les interactions d'empilement  $\pi$ - $\pi$  (voir la figure 5.7) entre les cycles carbonés des molécules et du nanotube.

La figure 5.8 montre le changement géométrique des molécules après leurs adsorptions sur le SWNT(8,0). L'interaction d'empilement  $\pi$ - $\pi$  du noyau de Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl avec le nanotube conduit à de petites torsions des groupes phényle latéraux par rapport à leurs géométries d'équilibre en provoquant une petite déformation du macrocycle centrale de ces

molécules. Tandis que, lors de l'interaction entre la Pht-Co et le SWNT(8,0), la molécule se plie par rapport à sa géométrie d'équilibre (plane) vers une conformation adaptée à la structure du SWNT(8,0).

Les déformations de Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl correspondent à des différences d'énergie très faibles de seulement 7.48, 9.02 et 4.74 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivement, due à la flexibilité selon la torsion des groupes phényle. La déformation de Pht-Co est énergétiquement un peu plus importante que pour les autres molécules mais reste faible, car elle correspond à une différence d'énergie de 15.81 kJ.mol<sup>-1</sup>, due au courbement de cette molécule.

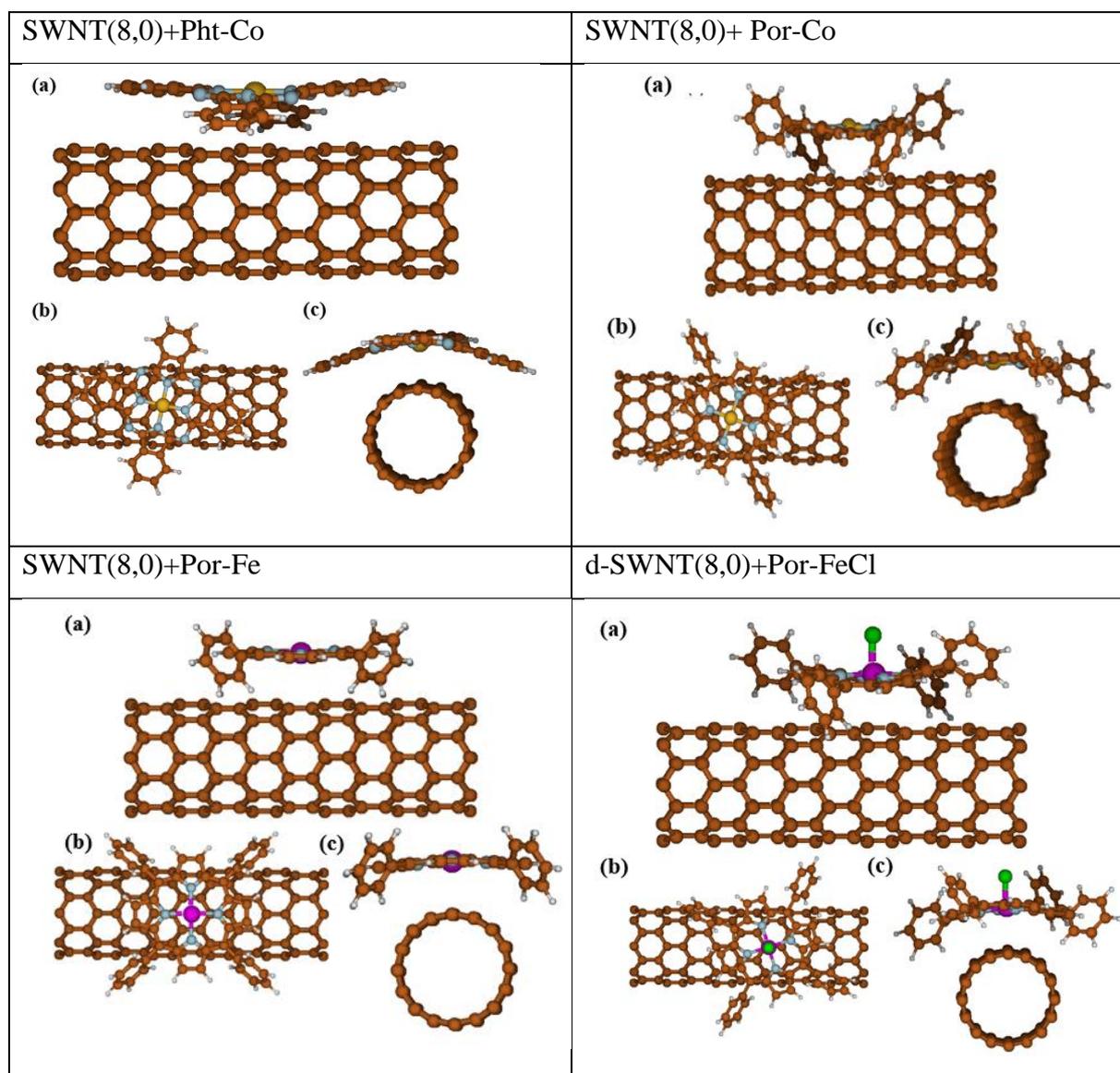


Figure 5.7 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments des systèmes du SWNT(8,0) au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

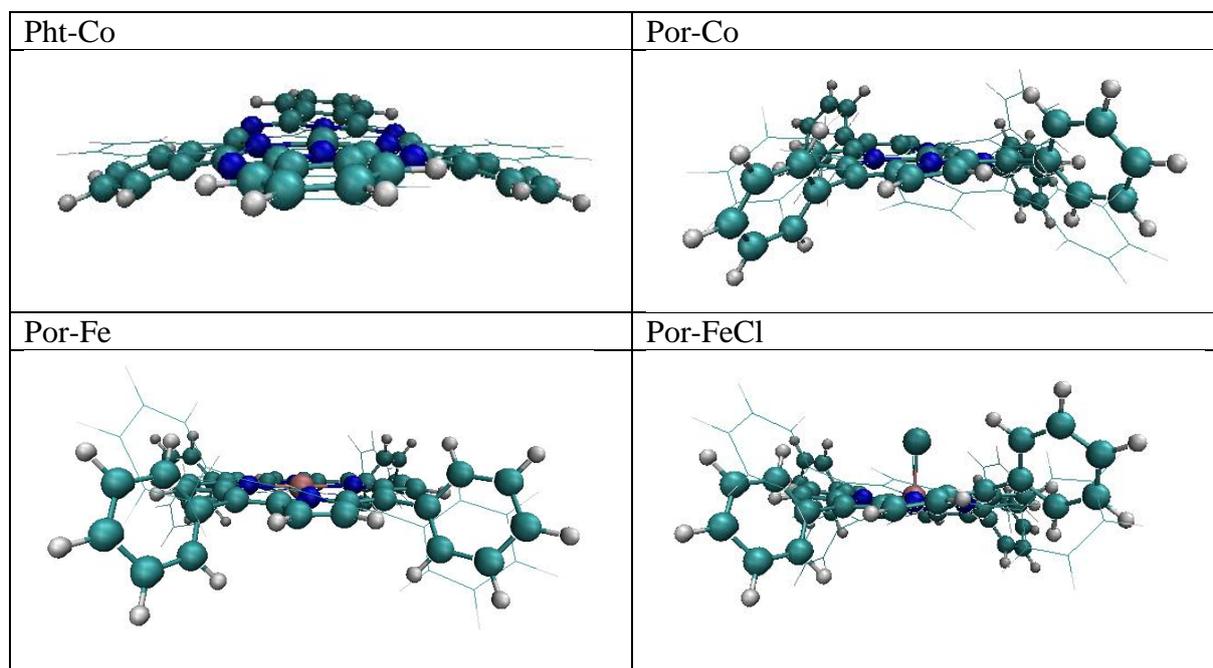


Figure 5.8 : les structures des Pht-Co, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl avant (bâtonnets fins) et après adsorption sur le SWNT(8,0) (billes et bâtonnets).

Les distances d'adsorption entre le centre métallique (Me= Co et Fe) des molécules fonctionnalisantes et le carbone le plus proche du nanotube ( $d_{Me-C}$ ) sont présentées dans le tableau 5.10 ainsi que les énergies de liaison ( $E_b$ ) de tous les systèmes fixés sur le SWNT(8,0). Les valeurs des énergies de liaison ainsi que les distances entre les fragments varient dans les plages suivantes :  $-138.64 \leq E_b \leq -157.43$  kJ/mol et  $2.87 \leq d_{Me-C} \leq 3.37$  Å. Ces valeurs sont dans les mêmes ordres de grandeurs que des résultats de calculs antérieurs soit,  $E_b = -125.43$  kJ/mol pour l'interaction d'une porphyrine (sans Me) avec le SWNT(8,0) par la méthode vdW-DF<sup>319</sup>,  $E_b = -148.53$  kJ/mol pour l'interaction d'une porphyrine de fer (avec un spin  $S=1$ ) et un SWNT(10,0) fermé aux extrémités par la méthode PBE-D<sup>320</sup>, et  $E_b = -178.66$  kJ/mol pour l'interaction d'une phtalocyanine de Co(II) avec un SWNT(8,0) sans tenir compte de la périodicité en utilisant la méthode B3LYP/LANL2MB<sup>321</sup>.

L'interaction de la phtalocyanine de Co(II) avec la surface du nanotube présente une énergie de liaison plus importante que celle de la porphyrine de Co(II), ceci est dû à l'effet de la géométrie. Nous remarquons aussi que les molécules avec le fer donnent des énergies de liaison plus importantes que celles contenant du cobalt.

Table 5.10 : énergies de liaison ( $E_b$  en kJ/mol) (en utilisant l'Eq. 1.54, voir chapitre 1) et distances minimales entre le centre métallique (Me) de la molécule et l'atome C le plus proche du SWNT(8,0) ( $d_m$  en Å) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* des systèmes du SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.7.

Système	$E_b$ (kJ/mol)	$d_{Me-C}$ (Å)
SWNT(8,0)+Pht-Co	-145.84	2.87
SWNT(8,0)+Por-Co	-138.64	3.27
SWNT(8,0)+Por-Fe	-156.57	3.37
d-SWNT(8,0)+Por-FeCl	-157.43	3.13

Pour voir l'effet de la fonctionnalisation du SWNT(8,0) sur la structure électronique de ce dernier, on peut regarder les variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) et de l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) lors de l'adsorption des molécules sur sa surface. Le niveau de Fermi et l'énergie de la bande interdite pour chaque système sont présentés dans tableau 5.11. Le SWNT(8,0) a un caractère semi-conducteur présentant une bande interdite non nulle (voir le chapitre 3).  $E_g$  du SWNT(8,0) isolé est de 1.5634 eV (la valeur trouvée dans le chapitre 3 en utilisant la même méthode théorique est de 1.5780 eV, cette différence est due à la supercellule) et après la fonctionnalisation,  $E_g$  des nano-hybrides SWNT(8,0)+ Pht-Co, SWNT(8,0)+ Por-Co, SWNT(8,0)+ Por-Fe et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl, valent respectivement 1.5507 eV, 1.5423 eV, 1.5413 eV et 1.5396 eV. Nous pouvons voir que  $E_g$  du SWNT(8,0) ne diminue que légèrement avec l'adsorption des molécules sur sa surface, car les molécules isolées présentent des  $E_g$  supérieures au  $E_g$  du SWNT(8,0). La position du niveau de Fermi du SWNT(8,0) par rapport aux orbitales HOMO et LUMO des molécules, influe sur la variation de la bande interdite avant et après la fonctionnalisation. Le niveau de Fermi du nanotube se trouve entre les orbitales HOMO et LUMO des molécules isolées, en étant plus proche de la HOMO que de la LUMO.

Le SWNT(8,0) peut à la fois accepter ou donner des électrons. Ces processus de transfert de charge peuvent être suffisamment importants pour entraîner un dopage de type n ou p de ces nanomatériaux carbonés. Expérimentalement les mesures de spectroscopies Raman nous permettent de savoir le type de dopage par un décalage significatif de la bande G dans le spectre (voir chapitre 4). Les interactions de transfert de charges entraînent la production d'espèces partiellement chargées et par conséquent des interactions électrostatiques pertinentes entre elles. L'énergie des bandes après fonctionnalisation résulte principalement du transfert de charges entre les bandes de conduction et de valence des nanomatériaux, et les orbitales HOMO et LUMO des molécules adsorbées.

Les énergies des orbitales HOMO et LUMO des molécules isolées à leurs géométries dans les complexes (voir la figure 5.8), sont répertoriées dans le tableau 5.11. La position de ces orbitales frontières est comparée au niveau de Fermi ( $E_f$ ) du nanotube, les orbitales LUMO se trouvant loin du  $E_f$  du nanotube par rapport aux orbitales HOMO (voir tableau 5.11), ce sont les orbitales HOMO qui sont affectées par l'interaction avec le nanotube. Elles se rapprochent du  $E_f$  du SWNT(8,0) et lui cèdent des électrons, induisant un dopage de type n. Par conséquent, le potentiel d'ionisation ( $I_p$ ) des molécules est modifié.

*Table 5.11 : niveaux de Fermi  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.7. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO et les géométries sont celles des molécules adsorbées.*

Système	$E_f$ (eV)	$E_f - E_f(0)$ (eV)	$E_g$ (eV)
Pht-Co (alpha)	-5.0783	-	2.4104
Pht-Co (beta)	-5.0579	-	2.3732
Por-Co (alpha)	-5.1507	-	3.1113
Por-Co (beta)	-5.1590	-	3.1094
Por-Fe (alpha)	-5.1545	-	3.0611
Por-Fe (beta)	-5.1590	-	2.9081
d-Por-FeCl (alpha)	-5.3479	-	2.8437
d-Por-FeCl (beta)	-5.3785	-	2.9487
SWNT(8,0)	-4.9984	-	1.5634
SWNT(8,0)+Pht-Co (alpha)	-4.9159	0.0825	1.5507
SWNT(8,0)+Pht-Co (beta)	-4.9160	0.0824	1.5538
SWNT(8,0)+Por-Co (alpha)	-4.8693	0.1291	1.5446
SWNT(8,0)+Por-Co (beta)	-4.8672	0.1312	1.5423
SWNT(8,0)+Por-Fe (alpha)	-4.8803	0.1182	1.5413
SWNT(8,0)+Por-Fe (beta)	-4.8825	0.1159	1.5437
d-SWNT(8,0)+Por-FeCl (alpha)	-4.9789	0.0196	1.5437
d-SWNT(8,0)+Por-FeCl (beta)	-4.9761	0.0223	1.5396

Pour confirmer le type de dopage, la variation de  $E_f$  lors de la physisorption des molécules sur la surface du SWNT(8,0) a été calculée (voir la colonne  $E_f - E_f(0)$  du tableau 5.11) et elle a été tracée dans la figure 5.9. Le niveau de Fermi augmente avec la fonctionnalisation non covalente du SWNT(8,0) par les molécules Pht-Co, Por-Co, Por-Fe et d-Por-FeCl. Ces molécules sont donc des donneuses d'électrons et il s'agit bien d'un dopage de type n. L'adsorption de la molécule Por-Co a provoqué une augmentation du  $E_f$  plus importante par rapport aux autres molécules.

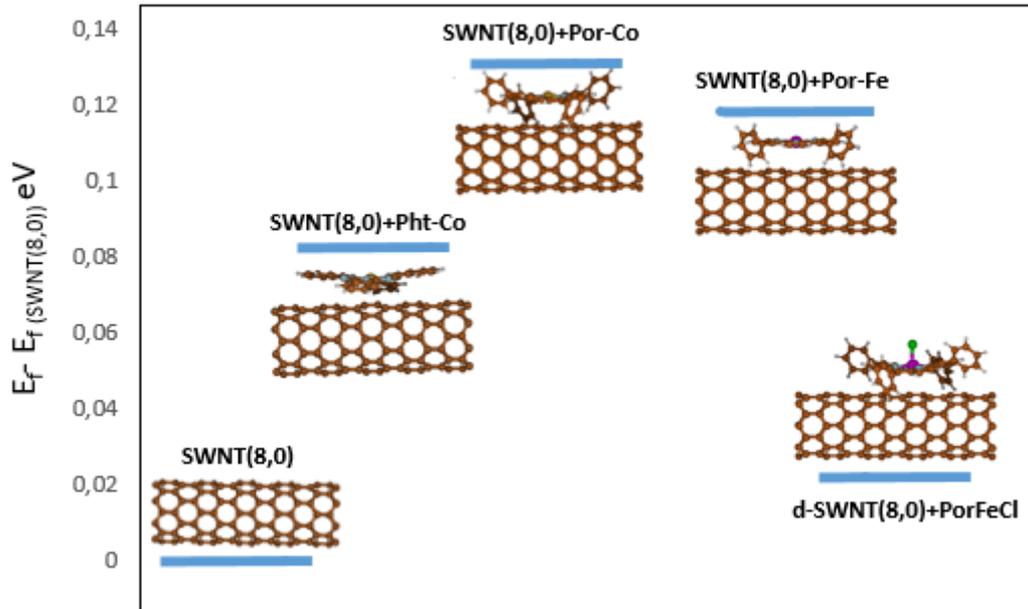


Figure 5.9 : Les variations du niveau de Fermi pour les complexes SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co, SWNT(8,0)+Por-Fe et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

Les propriétés électroniques ont été analysées en calculant la structure de bande, comme décrit dans la figure 5.10. Cette dernière montre les structures de bande du SWNT(8,0) avant et après fonctionnalisation pour un vecteur d'onde le long de l'axe du nanotube. Pour le SWNT(8,0) non fonctionnalisé, le minimum de bande de conduction se situe à 1.56 eV environ, tandis que le maximum de bande de valence se trouve à 0 eV ( $E_f$  a été centré à 0 eV), confirmant que le SWNT(8,0) est un semi-conducteur présentant une bande interdite d'environ 1.56 eV. Les complexes supramoléculaires restent semi-conducteurs et la bande interdite est quelque peu réduite lors de l'adsorption des molécules fonctionnalisantes. Pour les complexes SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Por-Fe, nous trouvons des caractéristiques électroniques très proches, notamment la position de l'orbitale moléculaire HOMO qui se situe à environ -0.36 eV par rapport à  $E_f$  du SWNT(8,0) (référence en énergie de la figure 5.9). Nous suggérons des propriétés optiques similaires pour ces deux complexes. Les niveaux des orbitales moléculaires HOMO pour les complexes SWNT(8,0)+Pht-Co et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl se trouvent respectivement à environ -0.24 eV et -0.36 eV par rapport au niveau de Fermi du SWNT(8,0), (voir la figure 5.10). L'interaction des macrocycles induit des modifications de la structure de bandes du nanotube aux points de croisement avec l'orbitale moléculaire du macrocycle. Il en résulte une augmentation de la densité des états autour du niveau de Fermi conduisant à une conductivité électrique plus élevée de l'ensemble du système.

Les transferts de charges ( $\Delta q$ ) entre les fragments ont été calculés à partir des analyses de Mulliken et ont été regroupés dans le tableau 5.12. Les valeurs montrent que les molécules donnent des électrons au nanomatériau et confirment le type de dopage de type n provoqué par la fonctionnalisation du nanotube.

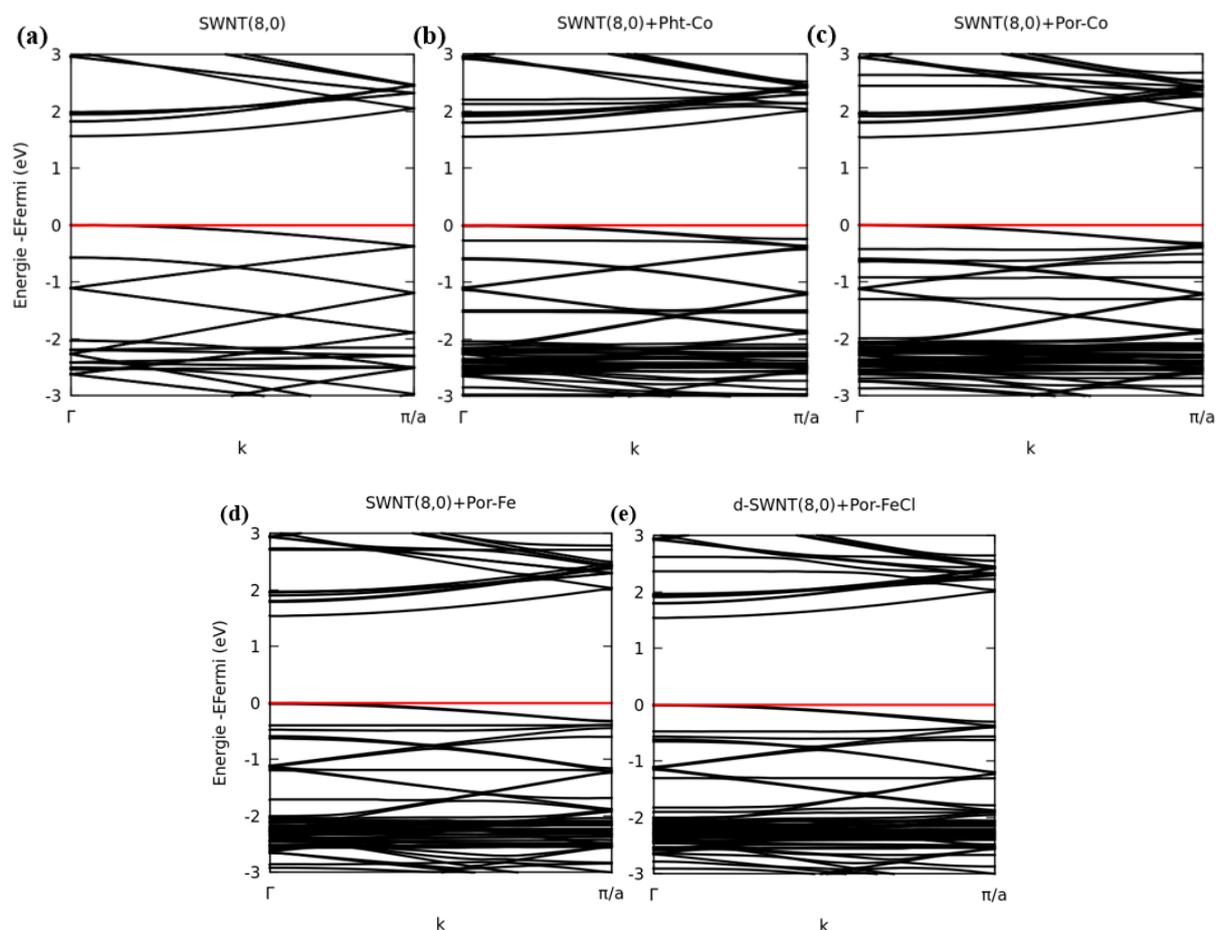


Figure 5.10 : structures électroniques de bandes de SWNT(8,0), SWNT(8,0)+pht-Co, SWNT(8,0)+por-Co, SWNT(8,0)+por-Fe et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl pour un vecteur d'onde  $k$  le long de l'axe du nanotube, calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré sur 0 et est représenté par la droite rouge.

Table 5.12 : charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées correspondantes sont présentées dans la figure 5.7.

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)
SWNT(8,0)+Pht-Co	-0.07209	0.07209
SWNT(8,0)+Por-Co	-0.05038	0.05038
SWNT(8,0)+Por-Fe	-0.02423	0.02423
d-SWNT(8,0)+Por-FeCl	-0.00640	0.00640

Les densités d'états ont également été tracées afin d'identifier et de comprendre la contribution des orbitales moléculaires des macrocycles dans les structures des systèmes SWNT(8,0)+molécule. Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 présentent les densités d'états (DOS) totales et leurs projections sur les orbitales atomiques (PDOS) pour les complexes SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Por-Fe. Les zooms de la zone en énergie juste en-dessous du niveau de Fermi permettent de mettre en évidence la position des orbitales d du métal de la macromolécule. Ce sont ces orbitales qui seront responsables de la capture des molécules CO et NO.

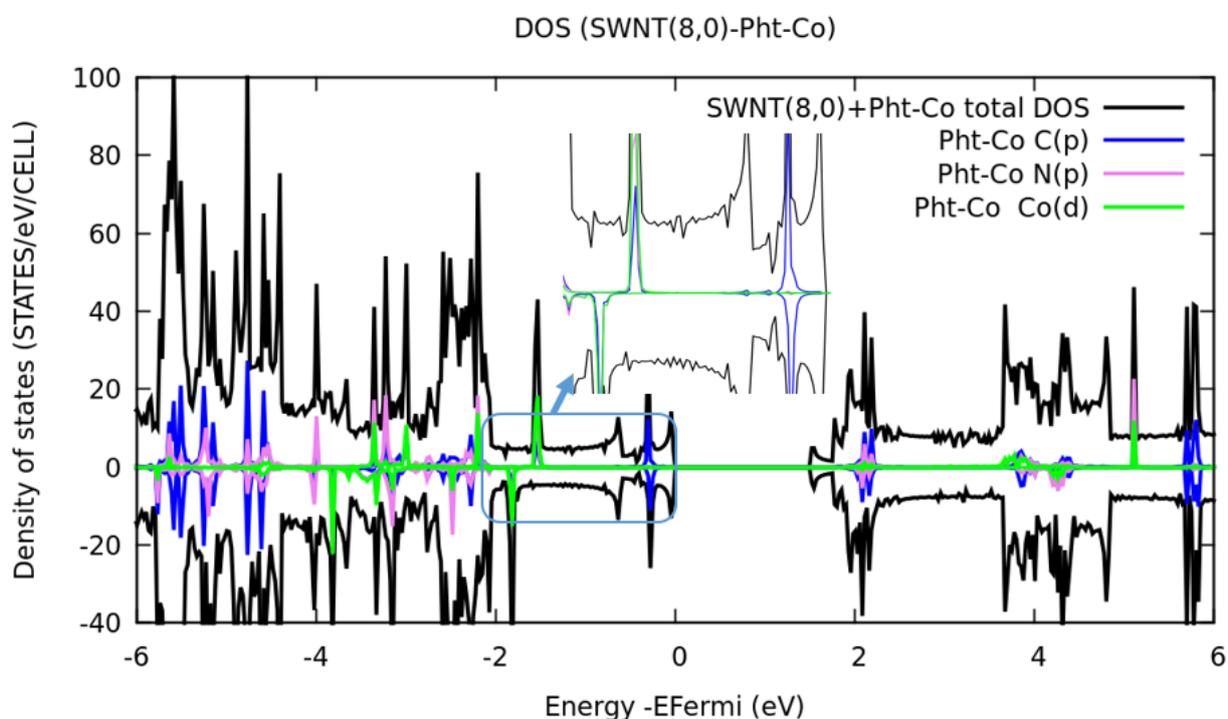


Figure 5.11 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Pht-Co (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

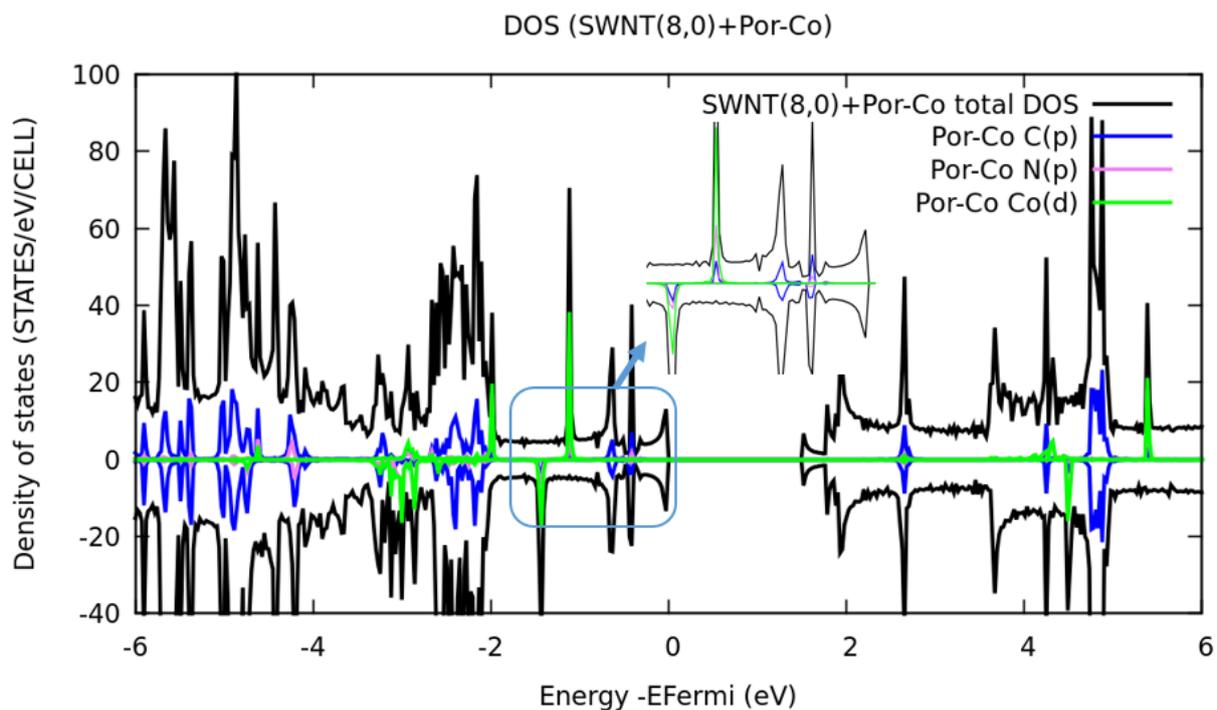


Figure 5.12 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Por-Co (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

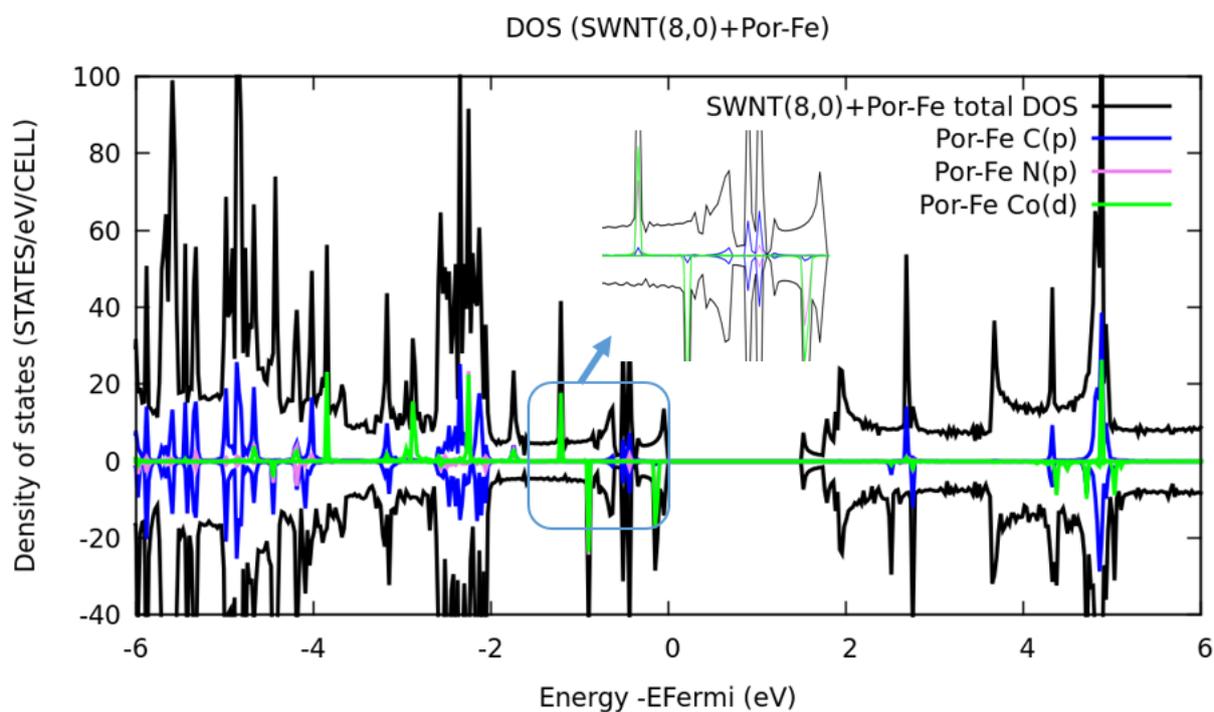


Figure 5.13 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Fe pour Por-Fe (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Le fer étant plus à gauche dans le tableau périodique que le cobalt, ses orbitales d seront plus hautes en énergie que celles du cobalt. Dans le cas de Por-Fe sur SWNT, les orbitales d du fer se trouvent proches du niveau de Fermi, comme pour la molécule isolée (voir section 2). Dans SWNT-Por-Co les orbitales d se rapprochent du niveau de Fermi par rapport à SWNT-Pht-Co, de la même façon que pour les molécules isolées également pour ces systèmes.

Dans l'étude expérimentale, les molécules Pht-Co, Por-Co et Por-FeCl ont été utilisées pour l'élaboration des nanomatériaux nano-hybrides à base de SWNTs principalement semi-conducteurs (le dopage non covalent des SWNTs par Por-Co est présenté dans le chapitre 4). En utilisant des analyses microscopiques, spectroscopiques et électriques, il a été montré que ces molécules interagissent de manière non-covalente avec la surface des SWNTs, en formant une interaction  $\pi$ - $\pi$  stacking qui permet de préserver les propriétés électroniques de ces nanomatériaux. L'une des conséquences des interactions d'empilement est le transfert de charge entre les porphyrines/phtalocyanine et les nanotubes. Les mesures électriques réalisées (CNTFET) ont permis d'étudier le comportement électrique lors de l'adsorption des molécules sur la surface des nanotubes, en montrant l'existence d'un transfert de charge associé à un dopage de type n lors du greffage de ces trois molécules sur les SWNTs, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans cette section. Un article scientifique a été produit en collaboration avec les expérimentateurs sur cette partie <sup>205</sup> ainsi qu'un article paru dans data in brief <sup>306</sup>.

### **3.3. Capture des gaz CO et NO sur le SWNT(8,0) fonctionnalisés :**

Comme cela a déjà été évoqué dans cette thèse, les SWNTs présentent une capacité d'adsorption remarquable en raison de leur surface importante et interagissent avec plusieurs gaz ou composés aromatiques. De plus, leur comportement électrique change en fonction de leur exposition à des composés aromatiques. Néanmoins, en tant que matériau de détection, ces nanomatériaux présentent des inconvénients, notamment une faible sensibilité et un manque de sélectivité. Les SWNTs modifiés peuvent être une solution pour augmenter la sensibilité et la sélectivité de ces matériaux pour la détection de gaz à une température ambiante. Dans cette section, nous étudions la capacité de détection du SWNT(8,0) vis-à-vis des deux gaz CO et NO d'abord dans sa forme primitive puis fonctionnalisé par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe (voir la partie 3.2). Le but est de comprendre et de discuter en termes de variations, les propriétés électroniques du SWNT(8,0) lors de l'adsorption des gaz avant et après la fonctionnalisation.

De plus, l'effet de la fonctionnalisation sur la stabilité chimique de l'adsorption des molécules CO et NO est observé. Dans cette partie, la méthode DFT (PBE0-D3/6-31G\*\*) a été utilisée.

Dans un premier temps, l'adsorption des molécules CO et NO sur la surface du SWNT(8,0) a été étudiée. Dans un second temps, une optimisation des géométries a été faite pour l'adsorption des molécules CO et NO sur les SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Por-Fe, les géométries les plus stables de tous ces systèmes sont présentées dans la figure 5.14. On voit sur la figure que le gaz CO se fixe en position presque verticale, tandis que le gaz NO se fixe en s'inclinant vers l'horizontale. Afin de d'analyser l'impact de la fonctionnalisation pour l'adsorption des gaz sur la stabilité des systèmes, les énergies de liaisons  $E_b$  et les distances minimales  $d_m$  ont été calculées et elles sont répertoriées dans le tableau 5.13. Les énergies de liaisons et les distances minimales des complexes molécules-gaz sont comprises entre  $-26.60 \leq E_b \leq -67.06$  kJ/mol et  $1.70 \leq d_m \leq 1.95$  Å, ceci confirme la nature de type chimisorption mentionnée précédemment pour la fixation des molécules de gaz.

D'après ces résultats, la chimisorption de la molécule NO est plus stable que celle de la molécule CO pour l'ensemble des cas. Le complexe Por-Fe+NO présente la valeur de l'énergie de liaison la plus importante et le complexe Pht-Co+CO présente l'énergie de liaison la plus petite avec une distance minimale de 1.95 Å. Les interactions molécule-gaz sont plus importantes sur la surface du SWNT(8,0) que lorsque le système est isolé (voir tableau 5.13). Le processus d'adsorption des gaz CO et NO sur la surface du nanotube est une physisorption, menant à de faibles énergies de liaison d'environ  $\sim -7$  à  $-9$  kJ/mol. Dans des travaux antérieurs<sup>322</sup>, l'adsorption de CO sur un nanotube de carbone a été étudiée expérimentalement et théoriquement. L'énergie de liaison du complexe NTC+CO a été calculée en considérant les fonctionnelles d'échange et de corrélation LDA et GGA sans inclure les forces de dispersion (voir le tableau 5.13). Les énergies de liaison assez faibles (-12.64 et -2.80 kJ/mol) sont en accord avec le processus d'adsorption réversible observé expérimentalement<sup>322</sup>. La méthode GGA donne une valeur très petite, tandis que la méthode LDA produit une valeur plus grande, cette fonctionnelle ayant tendance à surlier les systèmes. Il a été montré précédemment que la fonctionnelle GGA donne une interaction purement répulsive entre des systèmes caractérisés par de faibles forces de liaison<sup>323</sup>. Cependant, des résultats antérieurs sur l'adsorption de la molécule NO sur SWNT(10,0) ont révélé des énergies de liaison plus fortes (-47.28 et -46.31 kJ/mol en utilisant LSDA et LDA, respectivement), il faut noter que l'erreur de superposition des bases (BSSE) n'a pas été prise en compte<sup>324</sup>.

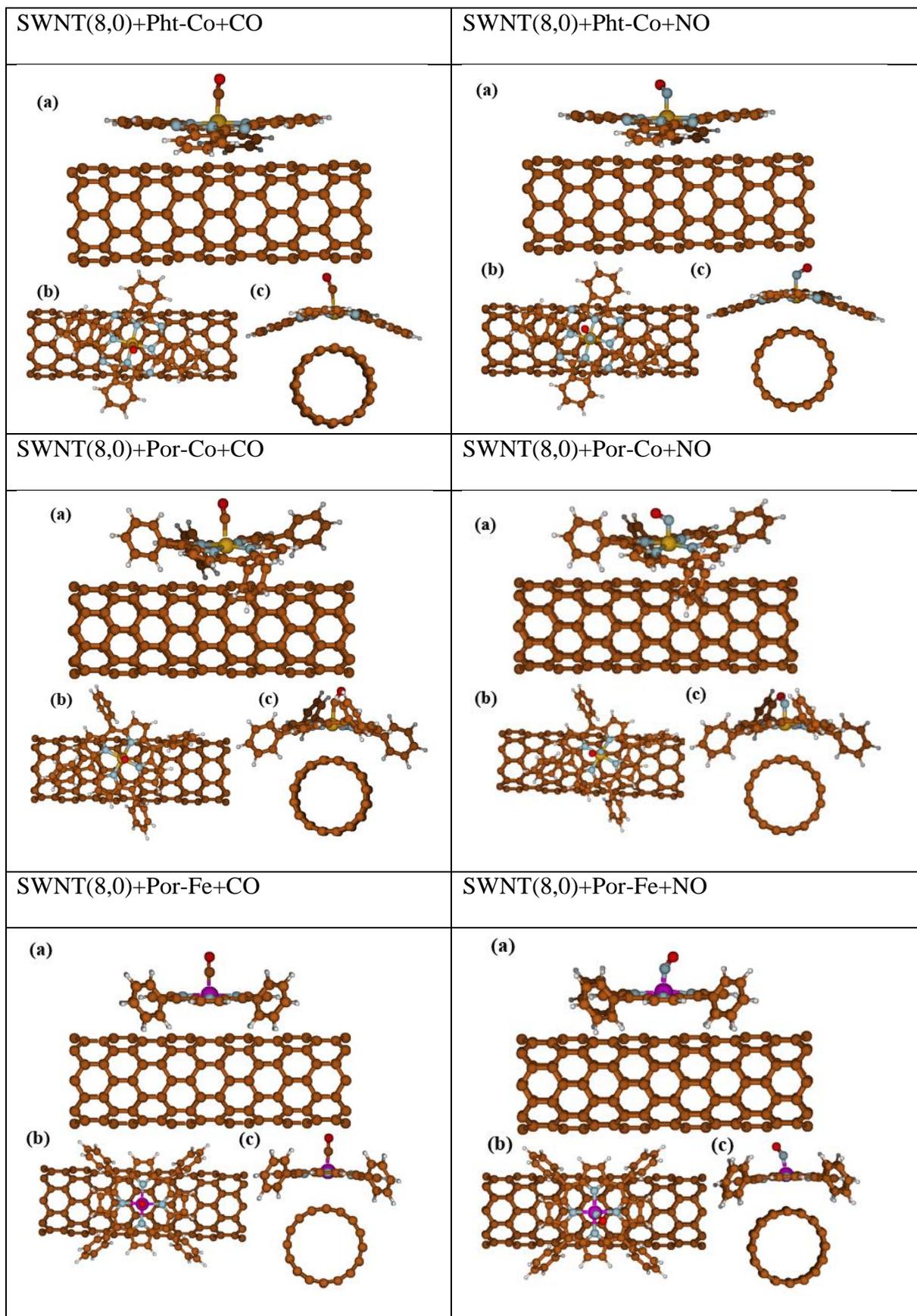


Figure 5.14 : géométries optimisées et distances minimales entre le SWNT(8,0) fonctionnalisé et les gaz CO et NO au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

Les énergies de liaisons de l'adsorption du CO et NO sont 3 à 6 fois plus grandes pour le SWNT(8,0) fonctionnalisé que pour le vierge. Par conséquent, la fonctionnalisation par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe améliore la stabilité chimique et donne lieu à un comportement géométrique satisfaisant de la molécule fonctionnalisante pour l'adsorption des gaz CO et NO. Les  $E_b$  pour l'adsorption des molécules greffées avant (tableau 5.4) et après l'ajout des gaz ( $E_b$  du  $A+(B+C)$ , voir la colonne 3 du tableau 5.7) ont été comparées. Les  $E_b$  diminuent avec l'ajout des gaz quand le SWNT(8,0) est fonctionnalisé par Pht-Co et Por-Fe et les  $d_m$  sont allongées (voir la colonne 4 du tableau 5.7). Tandis que pour la Por-Co, les  $E_b$  augmentent après l'ajout des deux gaz et les  $d_m$  sont légèrement raccourcies. Ces résultats montrent que l'ajout de CO et de NO sur le complexe SWNT(8,0)+Por-Co augmente légèrement sa compacité.

Pour étudier le comportement électronique du SWNT(8,0) vierge et fonctionnalisé avec l'adsorption des gaz, les niveaux de Fermi ( $E_f$ ) et leurs variations ainsi que les énergies de la bande interdite  $E_g$  sont répertoriés dans le tableau 5.14. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO pour leurs géométries dans les complexes. En comparant la position des orbitales HOMO et LUMO des complexes molécule-gaz, on trouve que ce sont les orbitales HOMO qui sont largement plus proches du niveau de Fermi ( $E_f$ ) du SWNT(8,0).

Les différentes situations des variations du niveau de Fermi pour les systèmes molécules (molécule-gaz) dans la géométrie du complexe peuvent être comprises via l'analyse des variations de l'orbitale HOMO avec l'adsorption des gaz sur Pht-Co, Por-Co et Por-Fe comme vu ci-dessus. Dans les complexes molécule-gaz, les orbitales HOMO sont principalement composées de l'orbitale HOMO de la molécule isolée. L'adsorption du CO sur Pht-Co et Por-Co provoque une augmentation de l'énergie de l'orbitale HOMO par rapport aux molécules isolées (voir tableau 5.14), indiquant que l'adsorption de CO implique un transfert d'électrons du CO vers les molécules Pht-Co et Por-Co, contrairement à NO qui provoque une diminution de l'énergie de l'orbitale HOMO de Pht-Co et de Por-Co. Le transfert d'électron va donc de Pht-Co et Por-Co vers NO. L'adsorption des deux gaz CO et NO sur la Por-Fe provoque une diminution de l'énergie de l'orbitale HOMO, montrant que le transfert de charge va de Por-Fe vers CO et NO. Les variations du niveau de Fermi dans les systèmes avec le SWNT(8,0) (SWNT(8,0)-Pht/por-gaz) suivent les mêmes tendances.

Table 5.13 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) (entre  $Me$  (centre métallique) de la molécule et l'atome C le plus proche du SWNT(8,0) calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6 et 5.14.

Système A-B ou A-B-C	$E_b$ (kJ/mol) A+B (A+B)+C	ou	$E_b$ (kJ/mol) A+(B+C)	$d_m$ (Å) A+B	$d_m$ (Å) B+C
Pht-Co+CO	-26.60		-	1.95	-
Pht-Co+NO	-33.81		-	1.78	-
Por-Co+CO	-37.74		-	1.94	-
Por-Co+NO	-39.18		-	1.77	-
Por-Fe+CO	-37.93		-	1.70	-
Por-Fe+NO	-67.06		-	1.81	-
SWNT(8,0)+CO	-8.60		-	3.17	-
GGA <sup>322</sup>	-2.80		-	3.97	-
LDA <sup>322</sup>	-12.64		-	3.43	-
SWNT(8,0)+NO	-7.42		-	3.18	-
LSDA (sans BSSE) <sup>a 324</sup>	-47.28		-	2.56	-
LDA (sans BSSE) <sup>a 324</sup>	-46.31		-	2.57	-
SWNT(8,0)+Pht-Co+CO	-28.74		-136.10	3.13	1.97
SWNT(8,0)+Pht-Co+NO	-40.23		-134.81	3.06	1.79
SWNT(8,0)+Por-Co+CO	-41.14		-146,18	3.24	1.95
SWNT(8,0)+Por-Co+NO	-42.29		-147.12	3.17	1.78
SWNT(8,0)+Por-Fe+CO	-49.63		-145.56	3.48	1.70
SWNT(8,0)+Por-Fe+NO	-34.44		-126.06	3.54	1.68

<sup>a</sup> SWNT(10,0)+NO

Table 5.14 : les niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du SWNT(8,0). Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.14. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Système	$E_f$ (eV)	$E_f - E_f(0)$ (eV)	$E_f - E_f(II)$ (eV)	$E_g$ (eV)
CO	-10.3866	-	-	10.1259
NO (alpha)	-12.7797	-	-	10.7840
NO (beta)	-6.0954	-	-	3.6393
Pht-Co (alpha)	-5.0579	0	-	2.3732
Pht-Co (beta)	-5.0783	0	-	2.4104
Por-Co (alpha)	-5.1507	0	-	3.1113
Por-Co (beta)	-5.1590	0	-	3.1094
Por-Fe (alpha)	-5.1545	0	-	3.0611
Por-Fe (beta)	-5.1590	0	-	2.9081
Pht-Co+CO (alpha)	-5.0577	0.0002	-	2.3313
Pht-Co+CO (beta)	-5.0785	-	-	2.3760
Phc-Co+NO	-5.1061	-0.0482	-	2.3539
Por-Co+CO (alpha)	-5.0095	0.1412	-	2.9045
Por-Co+CO (beta)	-5.1429	-	-	3.0580
Por-Co+NO	-5.1836	-0.0330	-	3.0702
Por-Fe+CO	-5.2751	-0.1206	-	3.1966
Por-Fe+NO (alpha)	-5.1747	-0.0202	-	3.0528
Por-Fe+NO (beta)	-5.2311	-	-	3.0811
SWNT(8,0)	-4.9984	0	-	1.5634
SWNT(8,0)+CO	-5.0014	-0.0030	-	1.5625
SWNT(8,0)+NO (alpha)	-4.9963	0.0021	-	1.5601
SWNT(8,0)+NO (beta)	-4.9987	-	-	1.5625
SWNT(8,0)+Pht-Co (alpha)	-4.9159	0.0825	0	1.5507
SWNT(8,0)+Pht-Co (beta)	-4.9160	-	0	1.5538
SWNT(8,0)+Por-Co (alpha)	-4.8672	0.1312	0	1.5423
SWNT(8,0)+Por-Co (beta)	-4.8693	-	0	1.5446
SWNT(8,0)+Por-Fe (alpha)	-4.8803	0.1181	0	1.5413
SWNT(8,0)+Por-Fe (beta)	-4.8825	-	0	1.5437
SWNT(8,0)+Pht-Co+CO (alpha)	-4.8971	0.1013	0.0188	1.5520
SWNT(8,0)+Pht-Co+CO (beta)	-4.9021	-	-	1.5551
SWNT(8,0)+Pht-Co+NO	-4.9303	0.0681	-0.0144	1.5531
SWNT(8,0)+Por-Co+CO (alpha)	-4.8567	0.1417	0.0105	1.5225
SWNT(8,0)+Por-Co+CO (beta)	-4.8576	-	-	1.5232
SWNT(8,0)+Por-Co+NO	-4.8795	0.1189	-0.0124	1.5242
SWNT(8,0)+Por-Fe+CO	-4.9058	0.0926	-0.0256	1.5410
SWNT(8,0)+Por-Fe+NO (alpha)	-4.8959	0.1025	-0.0157	1.5416
SWNT(8,0)+Por-Fe+NO (beta)	-4.8960	-	-	1.5417

L'adsorption de CO et NO sur le nano-hybride SWNT(8,0)+Por-Co provoque une légère diminution de la bande interdite d'environ 0.02 eV, contrairement aux autres systèmes pour

lesquelles cette bande reste quasi-inchangée. Cette diminution est à mettre en regard de l'augmentation de l'énergie de liaison  $E_b$  discutée précédemment, car les orbitales HOMO de CO et NO sont plus proches du niveau de Fermi dans SWNT(8,0)+Por-Co+gaz par rapport aux autres systèmes (voir le tableau 5.14 et les figures du 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 et 5.21).

Dans le but d'étudier l'effet de la fonctionnalisation non-covalente par les porphyrines et la phthalocyanine sur l'adsorption des gaz, la variation du  $E_f$  lors de la capture des gaz est évaluée pour le SWNT(8,0) nu et fonctionnalisé.

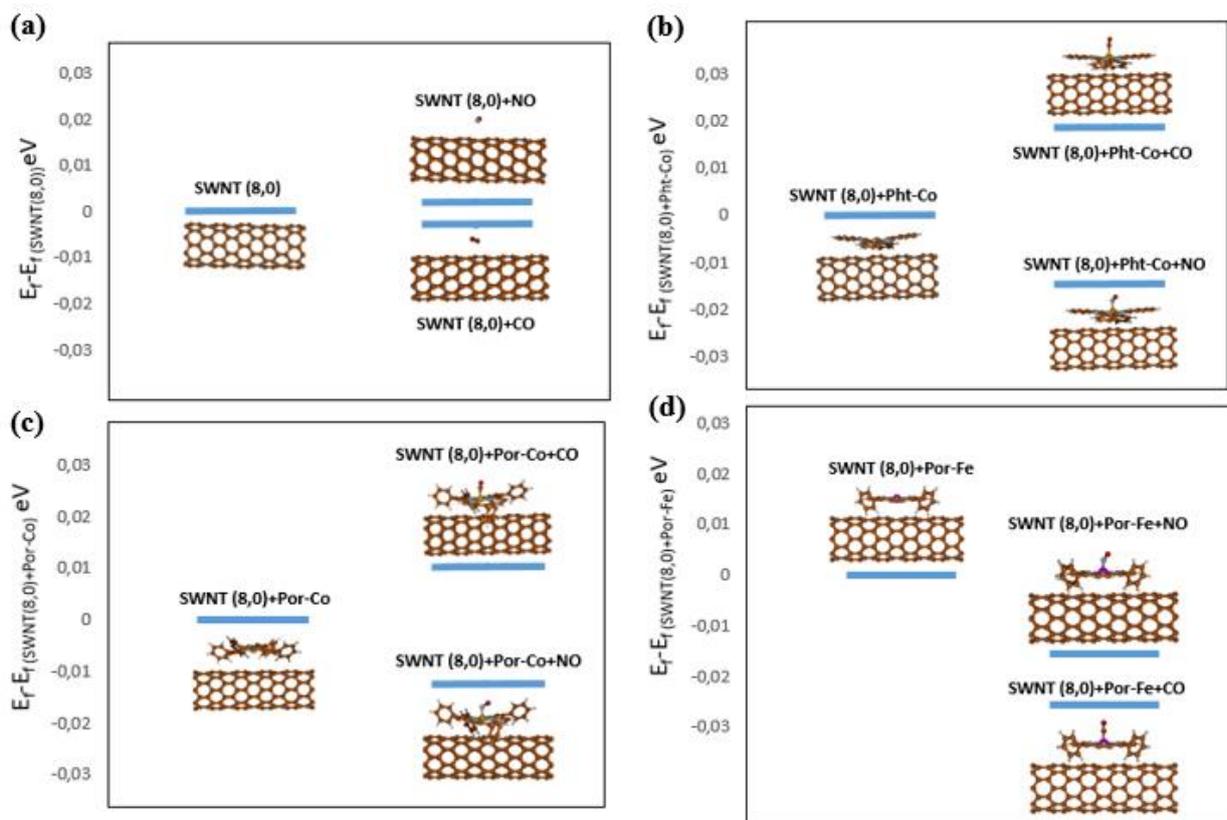


Figure 5.15 : les variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption du CO et NO sur a) le SWNT(8,0) vierge, b) SWNT(8,0)+Pht-Co, c) SWNT(8,0)+Por-Co et d) SWNT(8,0)+Por-Fe.

La figure 5.15 montre les variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption du CO et NO sur le SWNT(8,0), SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Por-Fe. Les variations du  $E_f$  avec l'adsorption des gaz sont intensifiées après la fonctionnalisation, ce qui implique que le dopage non covalent par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe améliore la sensibilité du nanotube pour la capture des gaz CO et NO. L'interaction entre les gaz et la surface du SWNT(8,0) montre une physisorption avec une distance d'environ 3.2 Å entre les gaz et la surface du nanotube. Cependant, en fonctionnalisant le SWNT(8,0) par les porphyrines et la phthalocyanine (espèces aromatiques avec un système  $\pi$  étendu), le niveau de Fermi se décale

considérablement vers la bande de valence entraînant un dopage type n (voir la partie 2 de la présente section), donc la formation de nouveaux nanomatériaux (des nano-hybrides). De plus, l'interaction entre les gaz et les molécules fonctionnalisantes indique une chimisorption (voir la section 2), ce qui peut expliquer l'amélioration de la sensibilité aux gaz.

L'analyse de charge à travers la population Mulliken est illustrée dans le tableau 5.15 et montre le transfert de charge entre les molécules de gaz et le SWNT(8,0) vierge et fonctionnalisé. Ceci confirme que le SWNT(8,0) dopé présente une valeur de transfert de charge plus élevée. En outre, le gaz CO se comporte comme donneur d'électrons avec les nano-hybrides SWNT(8,0)+Pht-Co et SWNT(8,0)+Por-Co et accepteur d'électrons avec SWNT(8,0)+Por-Fe. Tandis que, le gaz NO se comporte comme un accepteur d'électrons avec tous les systèmes.

Les figures 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 et 5.21 montrent les densités d'états (DOS) totales et leurs projections sur les orbitales atomiques (PDOS) pour les complexes SWNT(8,0)+Pht-Co+NO, SWNT(8,0)+Pht-Co+CO, SWNT(8,0)+Por-Co+NO, SWNT(8,0)+Por-Co+CO, SWNT(8,0)+Por-Fe+NO et SWNT(8,0)+Por-Co+CO, respectivement.

La bande interdite est estimée à 1.55, 1.52 et 1.54 eV pour SWNT(8,0)+Pht-Co+NO/CO, SWNT(8,0)+Por-Co+NO/CO et SWNT(8,0)+Por-Fe+NO/CO. L'interaction entre les porphyrines/phtalocyanine et la surface du SWNT(8,0) et ensuite des gaz CO et NO et le complexe SWNT(8,0)-porphyrine où -phtalocyanine, conduit à l'apparition de nouveaux pics à partir de -0.3 en dessous et 1.8 eV au-dessus du niveau de Fermi, correspondants aux combinaisons possibles entre les orbitales atomiques des fragments. Nous nous intéressons aux pics se trouvant autour du niveau de Fermi (centré à 0). L'interaction SWNT(8,0)-molécule implique des orbitales d de l'atome métal et/ou des orbitales p de la molécule et des orbitales p des atomes de carbone du SWNT. Dans les spectres DOS de tous les systèmes, nous observons que les orbitales p apparaissent proches du niveau de Fermi (premier pic en-dessous du  $E_f$ ) avec des petites contributions des orbitales d et des orbitales s et p du CO où NO pour les complexes avec Por-Co. Ce qui explique la réduction de bande interdite pour les systèmes avec la Por-Co après l'adsorption des gaz. Les orbitales d sont éloignées du niveau de Fermi et ont des densités plus faibles dans les complexes avec Pht-Co par rapport aux autres. Dans tous les complexes les orbitales du NO interagissent proches du niveau de Fermi comparées aux orbitales de CO.

Table 5.15 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes du SWNT(8,0) aux niveaux théoriques PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6 et 5.14.

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)	$\Delta q(C)$ (e)
Pht-Co+CO	-0.12931	0.12931	-
Pht-Co+NO	0.01847	-0.01847	-
Por-Co+CO	-0.09094	0.09094	-
Por-Co+NO	0.05253	-0.05253	-
Por-Fe+CO	0.02458	-0.02458	-
Por-Fe+NO	0.23856	-0.23856	-
SWNT(8,0)+CO	0.00718	-0.00718	-
SWNT(8,0)+NO	-0.00090	0.00090	-
SWNT(8,0)+Pht-Co	-0.07209	0.07209	-
SWNT(8,0)+Por-Co	-0.05038	0.05038	-
SWNT(8,0)+Por-Fe	-0.02423	0.02423	-
SWNT(8,0)+Pht-Co+CO	-0.06538	-0.07699	0.14237
SWNT(8,0)+Pht-Co+NO	-0.17542	0.17258	0.00284
SWNT(8,0)+Por-Co+CO	-0.04109	-0.07892	0.12001
SWNT(8,0)+Por-Co+NO	-0.03871	0.07717	-0.03846
SWNT(8,0)+Por-Fe+CO	0.01600	0.00020	-0.01620
SWNT(8,0)+Por-Fe+NO	-0.01335	0.13404	-0.12069

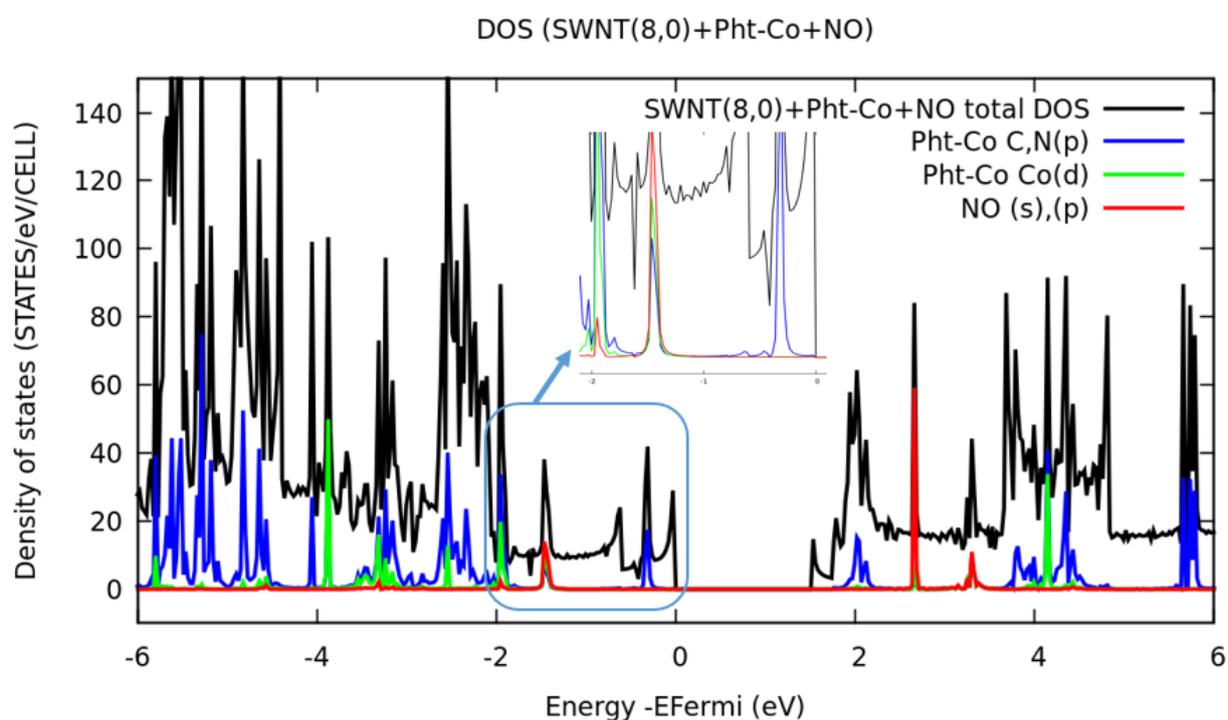


Figure 5.16 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

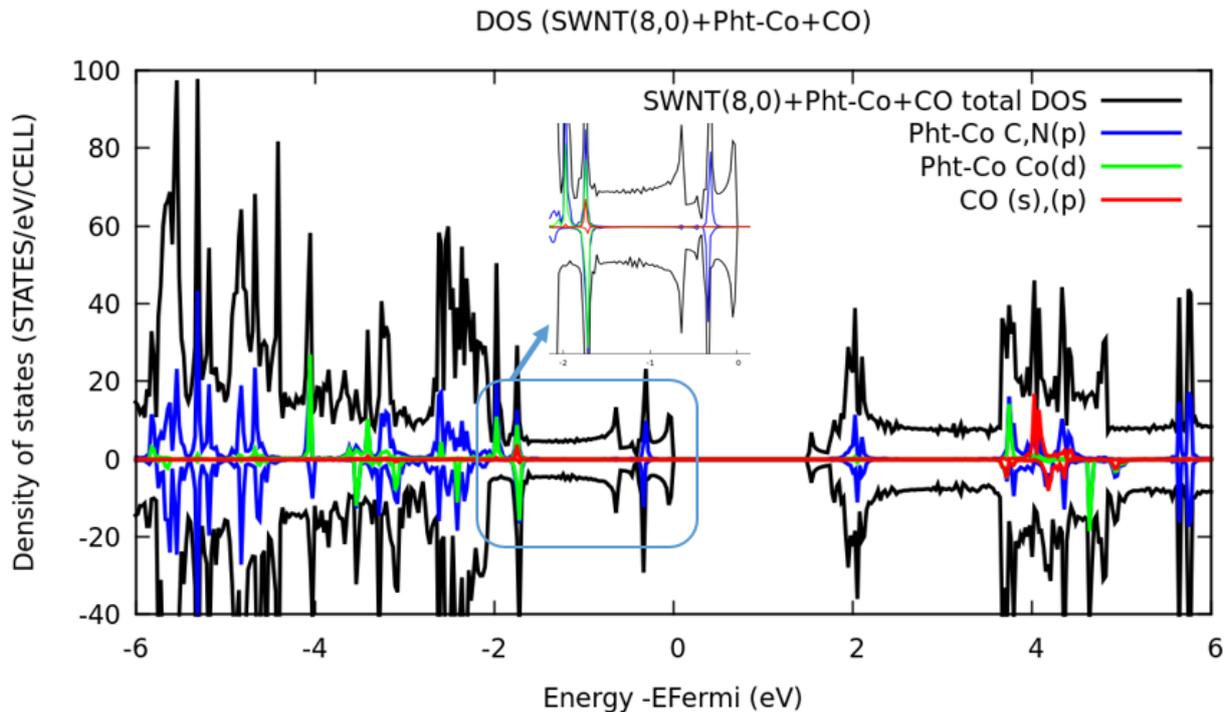


Figure 5.17 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

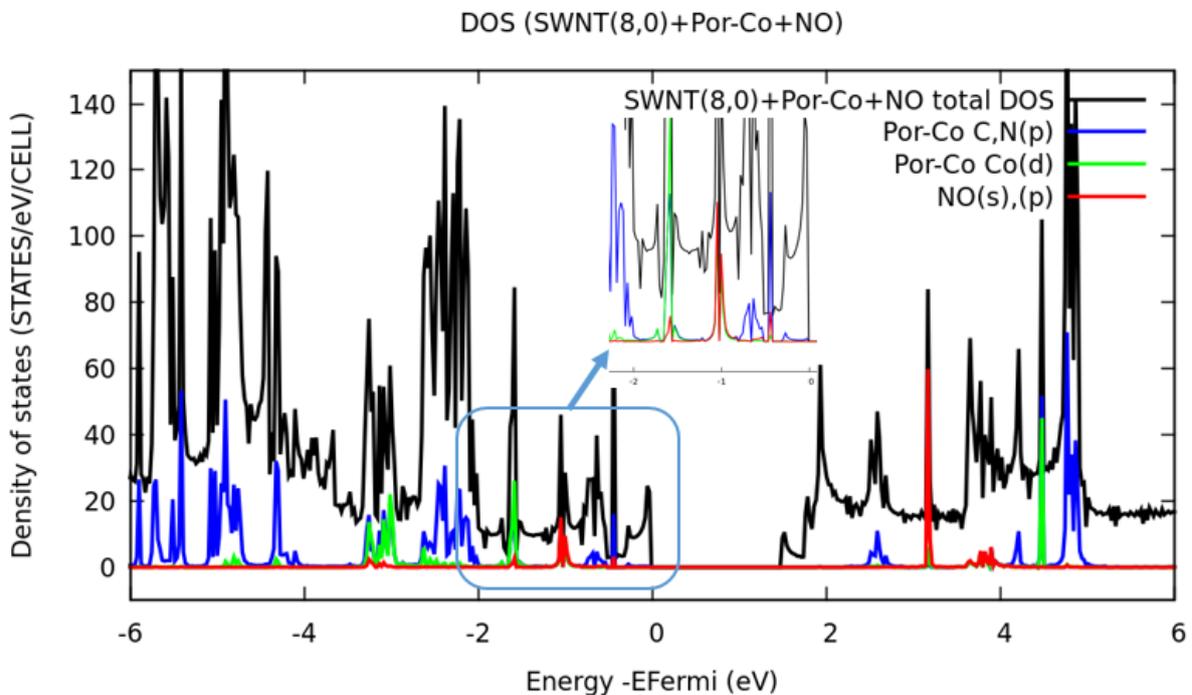


Figure 5.18 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

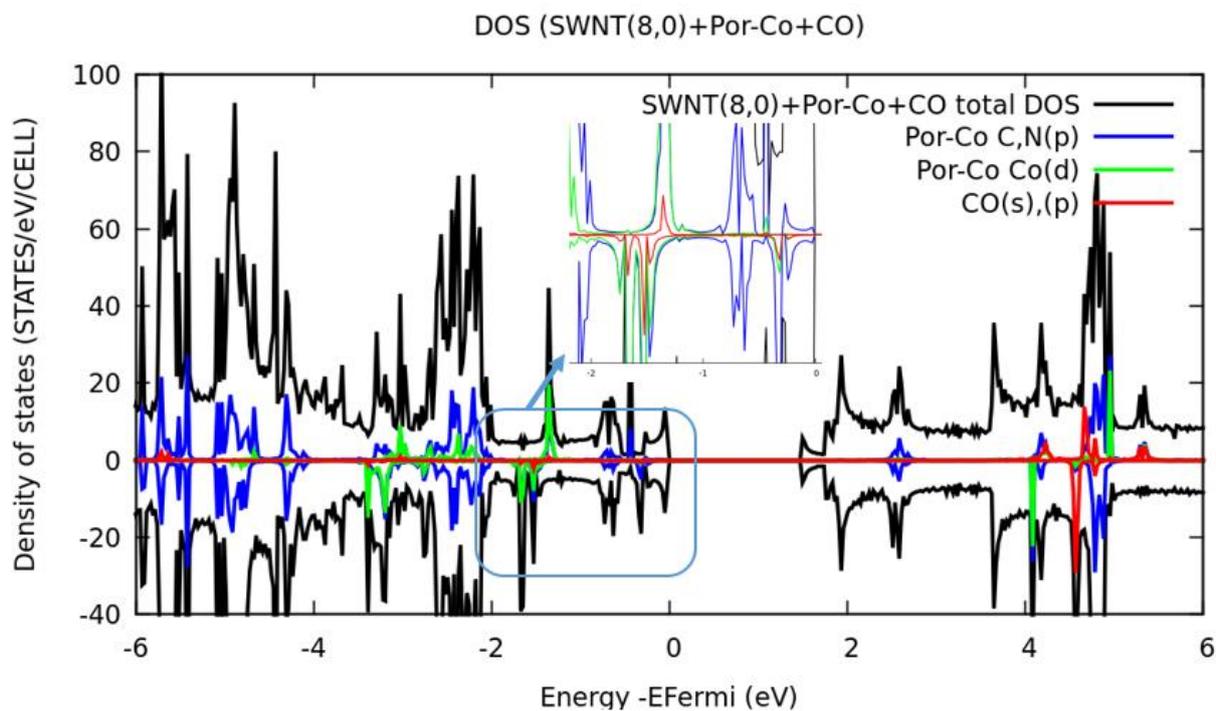


Figure 5.19 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

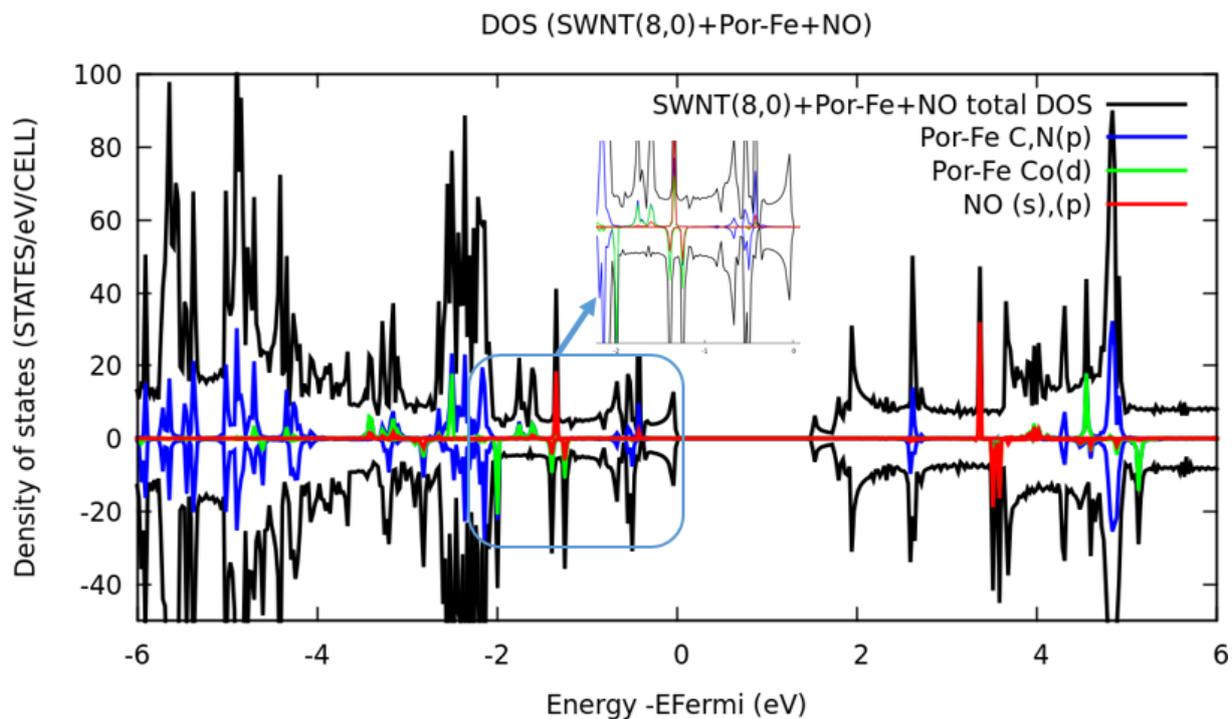


Figure 5.20 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

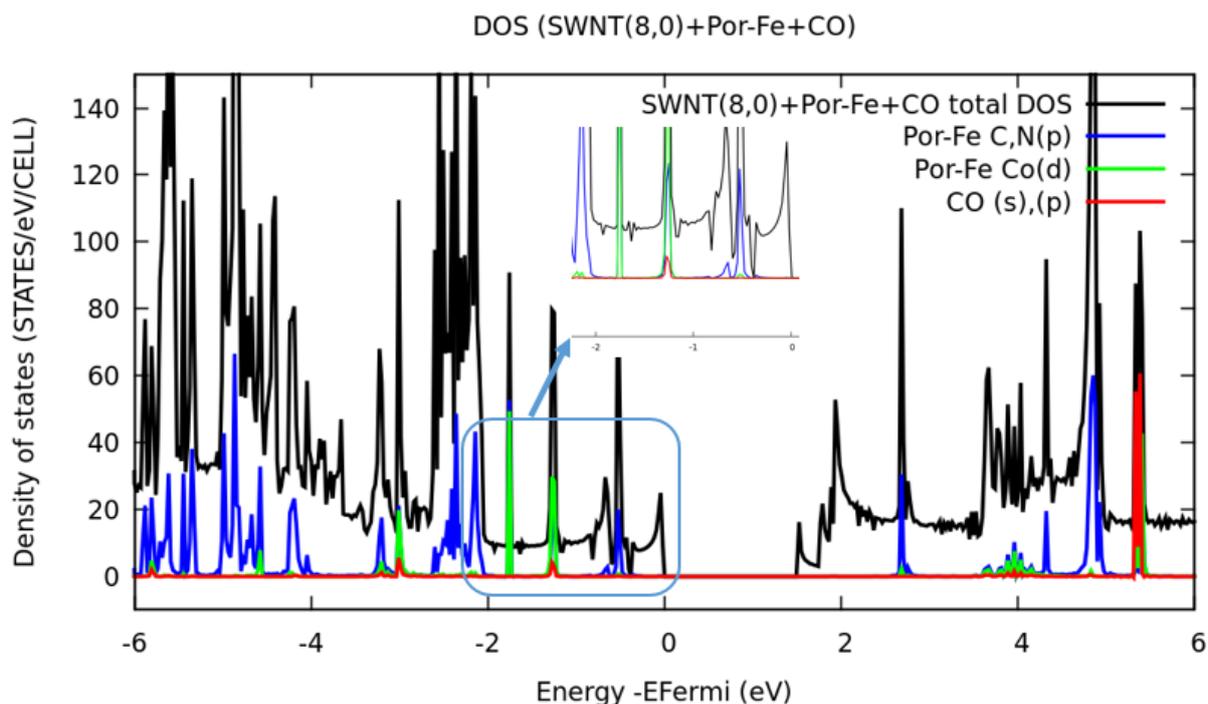


Figure 5.21 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Les résultats précédents concernant le dopage du système lié à l'adsorption des molécules de gaz sont en accord avec ceux observés pour les systèmes molécules+gaz (voir section 2). NO est un accepteur d'électrons et CO est donneur sauf pour SWNT(8,0)+Por-Fe (voir la figure 5.15). La proximité des orbitales d du fer avec le niveau de Fermi dans SWNT(8,0)+Por-Fe provoque un recouvrement  $\pi$  avec l'orbitale anti-liante de CO. Ce recouvrement crée une OM « liante » sous le niveau de Fermi qui va accepter des électrons du système.

Les orbitales d du cobalt sont également plus proches du niveau de Fermi dans SWNT(8,0)+Por-Co que dans SWNT(8,0)+Pht-Co (voir les figures 5.12 et 5.11), facilitant la fixation de NO et CO.

## 4. La fonctionnalisation de graphène par une série de porphyrines/phthalocyanines pour la détection des gaz CO/NO

### 4.1. Détails de calculs :

Dans cette section, les calculs de chimie quantique ont été effectués dans le cadre la méthode DFT périodique à couches ouvertes en utilisant les fonctionnelles PBE <sup>72</sup> et PBE0 <sup>47</sup> (contenant 25% d'échange Hartree-Fock). La fonctionnelle PBE décrit bien la structure de bande du graphène <sup>220, 221, 222</sup> (voir chapitre 3) et la fonctionnelle PBE0 a été utilisée pour des raisons de comparaison. Tous les calculs ont été mis en œuvre à l'aide du package CRYSTAL17 <sup>218</sup>, dans le but d'obtenir les géométries optimisées ainsi que les propriétés électroniques des systèmes : graphène, graphène+porphyrines ou phthalocyanines et graphène+porphyrines ou phthalocyanines+gaz..

Le graphène a été modélisé en utilisant une supercellule de  $9 \times 9$  (162 atomes) pour éviter toute interaction entre les molécules fonctionnalisantes suivant les 2 directions x et y. Avec la fonctionnelle PBE, tous les atomes y compris le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fer et le cobalt ont été décrits à l'aide de la base 6-31G\*\* <sup>223, 224</sup>. En revanche, pour la fonctionnelle PBE0, les carbones du graphène ont été décrit par la base pob-TZVP <sup>82</sup> et les atomes des molécules fonctionnalisantes ainsi que ceux des molécules de gaz ont été décrits par la base 6-31G\*\*. A des fins de simplification dans les notations, ce choix de base sera noté p-6-31G\*\* par la suite (voir l'annexe 3). Dans tous les cas, tous les électrons de chaque atome sont considérés. Les forces de dispersion ont été prises en compte par la correction semi-empirique D3 de Grimme combinée à l'amortissement Becke-Johnson D3(BJ) <sup>109</sup>.

Pour la cellule unitaire, la première zone de Brillouin est échantillonnée avec une grille de points  $\vec{k}$  Monkhorst–Pack/Gilat de  $3 \times 3$ , qui s'est révélée suffisante pour garantir la précision. Le critère de convergence sur l'énergie totale est fixé à  $10^{-7}$  Hartree (valeur par défaut, voir plus de détails dans le manuel <sup>79</sup>) pour obtenir les structures d'équilibre. Des accélérateurs de convergence ont été utilisés, LEVSHIFT 10 1 et 18 1, FMIXING 30 et 50, les tolérances de troncature pour le recouvrement coulombien, la pénétration coulombienne, le recouvrement d'échange et les deux seuils de pseudo-recouvrement sont fixés à 11,11,11,15 et 30 et la surface de Fermi est recouverte d'une fonction gaussienne de 0.005 Hartree. Les nombres d'électrons alpha et bêta sont définis à l'aide du mot clé SPINLOCK. Pour tous les calculs, l'espace vide est automatiquement pris à 500 Å pour un système 2D par CRYSTAL17 afin d'éviter toute interaction entre les couches selon z.

Pour les densités d'état (DOS) et les structures des bandes, une grille de  $12 \times 12$  a été utilisée. Les structures de bande des systèmes du graphène sont décrites sur le chemin réciproque de la

zone de Brillouin  $\Gamma - M - K - \Gamma$  où  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $M = (\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $K = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0)$ . Afin de calculer le transfert de charge net ( $\Delta q$ ), l'analyse de population de Mulliken<sup>122</sup> a été employée. L'énergie de liaison a été calculée pour chaque structure en interaction en tenant compte de la BSSE et de la distorsion géométrique, à l'aide des corrections de contreponds (CP)<sup>231, 85</sup> (voir l'Eq 1.54 dans le chapitre 1).

Dans cette section, le but est d'améliorer les performances du graphène concernant la capture de gaz. Sa fonctionnalisation non covalente avec des molécules donneuses ou acceptrices d'électrons peut conduire à un transfert de charge, entraînant un dopage p ou un dopage n du graphène. Les mécanismes de transfert de charge entre les molécules fonctionnalisantes et le graphène jouent un rôle clé dans la détermination des performances de détection de gaz.

Tout d'abord, la fonctionnalisation non covalente du graphène sera étudiée, puis l'efficacité du dispositif ainsi formé pour la capture des gaz CO et NO sera discutée.

#### **4.2. Le processus théorique de la fonctionnalisation non covalente du graphène**

Des métalloporphyrines et les métallophthalocyanines ont été utilisées pour modifier la surface du graphène de façon non-covalente comme dans la section 3 pour le SWNT(8,0). Ces macrocycles présentant un système cyclique conjugué ( $\pi$ -étendu) ont une forte activité catalytique d'où leurs utilisations pour améliorer la réponse chimique du graphène.

Théoriquement, les géométries des systèmes graphène+Pht-Co, graphène+Pht-Fe, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe ont été optimisées comme étant des systèmes à couches ouvertes et en considérant un état de spin dépendant du centre métallique comme discuté dans la section 2. Dans les systèmes contenant du Co(II) (graphène+Pht-Co et graphène+Por-Co) une multiplicité de spin doublet a été considéré, et un état un état triplet dans les systèmes avec du fer (II) (graphène+Pht-Fe et graphène+Por-Fe)<sup>318</sup>. Un état de spin singulet a aussi été considéré pour le complexe s-graphène+Pht-Fe (couches fermées), pour des raisons de comparaison. La figure 5.22 illustre les géométries optimisées les plus stables des complexes du graphène fonctionnalisés. Les phthalocyanines ont une structure plane et les porphyrines ont des groupes phényles qui ne sont plus situés dans le plan du noyau en raison de l'encombrement stérique.

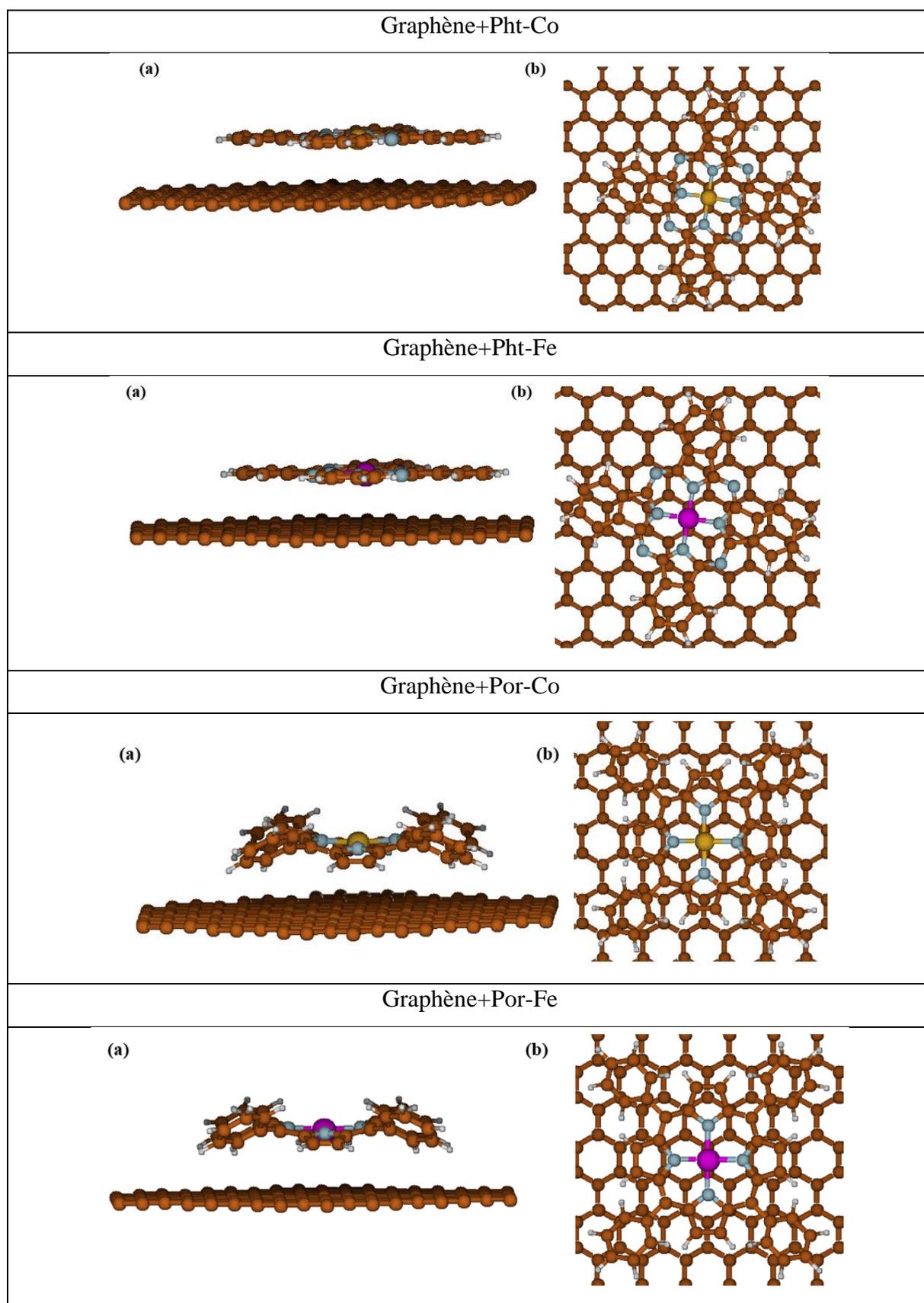


Figure 5.22 : géométries optimisées du graphène fonctionnalisé au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*.

La forte interaction de ces porphyrines avec la surface du graphène s'accompagne d'un léger aplatissement de leurs groupes phényles. Les porphyrines se tordent sur la surface du graphène en s'adaptant à sa structure planaire et les phthalocyanines restent planes. Toutes les molécules à savoir Co-pht, Fe-pht, Co-Por et Fe-por, s'adsorbent sur la surface du graphène de telle sorte que le centre métallique (cobalt (II) ou fer (II)) se situe au-dessus d'un site pont au milieu d'une liaison C-C (bridge site) de façon à favoriser les interactions de type empilement  $\pi$ - $\pi$  (voir la figure 5.22).

La figure 5.23 montre le changement géométrique des molécules Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co et Por-Fe après leurs adsorptions sur la surface du graphène. Les Pht-Co et Pht-Fe ayant une structure plane comme le graphène, leur changement géométrique est donc très faible et correspond en terme d'énergie à 4.24 et 2.29 kJ/mol, respectivement. L'interaction des Por-Co et Por-Fe conduit leurs groupes phényles à se tordre vers une conformation coplanaire par rapport au noyau pour mieux s'adapter à la structure du graphène. Cette déformation géométrique a été calculée et elle correspond à 29.60 et 8.25 kJ/mol pour Por-Co et Por-Fe, respectivement. Nous pouvons expliquer cette différence de déformation géométrique entre Por-Co et Por-Fe par le fait que le noyau est moins déformé par la torsion des groupes phényles dans Por-Fe comparé à Por-Co (voir la figure 5.5). La Por-Fe se déforme donc moins en interagissant avec la surface du graphène.

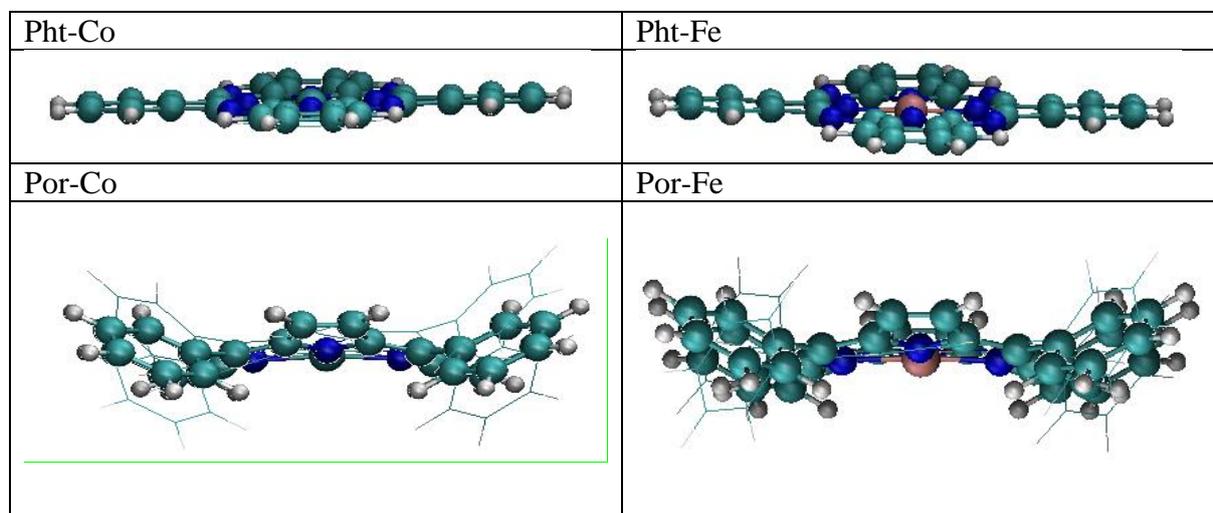


Figure 5.23 : les structures des Pht-Co, Pht-Co, Por-Co et Por-Fe avant (bâtonnets fins) et après adsorption sur le graphène (billes et bâtonnets).

Les énergies de liaisons sont calculées comme indiqué précédemment (en utilisant l'Eq 1.54 du chapitre 1). Elles sont présentées ainsi que les distances entre les fragments dans le tableau 5.16.

Les valeurs des  $E_b$  et  $d_{Me-C}$  calculées au niveau PBE-D3/6-31G\*\* varient entre :  $-180.32 \leq E_b \leq -219.49$  kJ/mol et  $3.26 \leq d_{Me-C} \leq 3.75$  Å. Ces valeurs sont dans les mêmes ordres de grandeurs que les résultants antérieurs avec,  $E_b = -145.60$  kJ/mol et  $-229.28$  kJ/mol pour l'adsorption d'une porphyrine de Fe(III) et d'une porphyrine de Zn(II), respectivement, sur la surface du graphène en utilisant la méthode PBE-D3<sup>325</sup>. Du fait de leur structures planes, les phtalocyanines présentent des énergies de liaison plus grandes que celles des porphyrines. Les macrocycles contenant du fer conduisent à des énergies de liaison plus importantes que celles comprenant du cobalt. Notons qu'entre les deux états de spin (singulet et triplet) considérés pour la phtalocyanine de fer(II) (s-graphène+Pht-Fe et graphène+Pht-Fe), l'état triplet (Fe,  $3d^6$ ) avec deux électrons célibataires sur les orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  est énergétiquement préférable.

*Table 5.16 : énergies de liaison ( $E_b$  en kJ/mol) et distances minimales entre Me (centre métallique) de la molécule et l'atome C le plus proche du nanomatériau ( $d_m$  en Å) aux niveaux théoriques PBE-D3/6-31G\*\* et \*PBE0-D3/p-6-31G\*\* pour les systèmes du graphène, en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1). Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.22.*

Système	$E_b$ (kJ/mol)	$d_{Me-C}$ (Å)
Graphène+Pht-Co	-208.48	3.26
* Graphène+Pht-Co	-180.84	3.28
Graphène+Pht-Fe	-217.09	3.30
s-graphène+Pht-Fe	-219.49	3.34
Graphène+Por-Co	-180.32	3.75
* Graphène+Por-Co	-168.07	3.44
Graphène+Por-Fe	-212.04	3.65

\*PBE0-D3/p-6-31G\*\*

Afin de comparer avec les résultats obtenus pour SWNT(8,0), la méthode PBE0-D3/p-6-31G\*\* (voir l'ensemble de base dans l'annexe 3) a aussi été employée (voir le tableau 5.16). Les énergies de liaison de la physisorption des Pht-Co et Por-Co sont de  $-180.84$  et  $-168.07$  kJ/mol sur le graphène et de  $-145.84$ ,  $-138.64$  kJ/mol sur le SWNT(8,0). Les interactions macrocycle/graphène sont donc plus fortes que celles macrocycle/SWNT(8,0). Il a été montré précédemment que plus l'énergie de liaison augmente plus le diamètre des nanotubes est grand, car dans le nanotube avec un grand diamètre, les groupements phényles des porphyrines sont plus proches de sa surface<sup>319</sup>. Or, le graphène peut être considéré comme un nanotube de carbone avec un diamètre infini. De plus, le graphène a une polarisabilité plus grande par rapport au nanotube<sup>326</sup>. De plus, Pht-Co et le graphène ont une structure plane contrairement au SWNT(8,0) qui provoque une déformation de la structure du Pht-Co adsorbé sur sa surface.

Afin d'étudier l'effet de la fonctionnalisation du graphène, les structures de bande du graphène, graphène+Pht-Co, graphène+Pht-Fe, graphène+Pot-Co et graphène+Pot-Fe sont tracées dans la figure 5.24. Le graphène est semi-métallique avec une bande interdite nulle  $E_g=0$  eV au point de Dirac (voir chapitre 2) et l'adsorption des molécules sur sa surface n'a causé qu'une petite ouverture de sa bande interdite liée à l'interaction des orbitales  $\pi$ . Cependant, le point de Dirac a été décalé en-dessous et en-dessus du 0 eV pour Por-Co, Por-Fe et Pht-Co, respectivement. Ce déplacement du point de Dirac nous informe sur le type de dopage causé par l'adsorption de chaque molécule. De plus, lors de la fonctionnalisation du graphène, plusieurs bandes sont apparues au-dessus et en-dessous du niveau de Fermi (centré à 0). Nous remarquons que l'interaction des molécules avec le graphène induit des croisements évités entre la structure de bandes du graphène et les orbitales moléculaires du macrocycle.

Table 5.17 : niveaux de Fermi,  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.22. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Système	$E_f$ (eV)	$E_f - E_f(0)$ (eV)	$E_g$ (eV)
Pht-Co (alpha)	-4.7177	-	1.5253
Pht-Co (beta)	-5.0301	-	0.3587
Pht-Fe (alpha)	-4.0965	-	0.4333
Pht-Fe (beta)	-4.6818	-	1.5038
s-Pht-Fe	-4.4575	-	0.0226
Por-Co (alpha)	-3.6755	-	0.0120
Por-Co (beta)	-4.3874	-	1.7465
Por-Fe (alpha)	-3.2865	-	0.3398
Por-Fe (beta)	-4.1084	-	1.4767
Graphène	-4.1079	-	0.0000
Graphène+Pht-Co (alpha)	-4.2240	-0.1162	0.0020
Graphène+Pht-Co (beta)	-4.2240		
Graphène+Pht-Fe (alpha)	-4.1036	0.0042	0.0030
Graphène+Pht-Fe (beta)	-4.1036		
s-graphène+Pht-Fe	-4.2430	-0.1351	0.0110
Graphène+Por-Co (alpha)	-3.9846	0.1233	0.0029
Graphène+Por-Co (beta)	-3.9846		
Graphène+Por-Fe (alpha)	-3.8966	0.2113	0.0090
Graphène+Por-Fe (beta)	-3.8966		

Les niveaux de fermi  $E_f$  des complexes ainsi que les énergies des orbitales HOMO des molécules isolées (à leurs géométries dans la situation d'adsorption) sont présentés dans le

tableau 5.17. Les positions en énergie des orbitales HOMO et LUMO des molécules par rapport au niveau de Fermi  $E_f$  du graphène, donnent des informations sur le type de dopage.

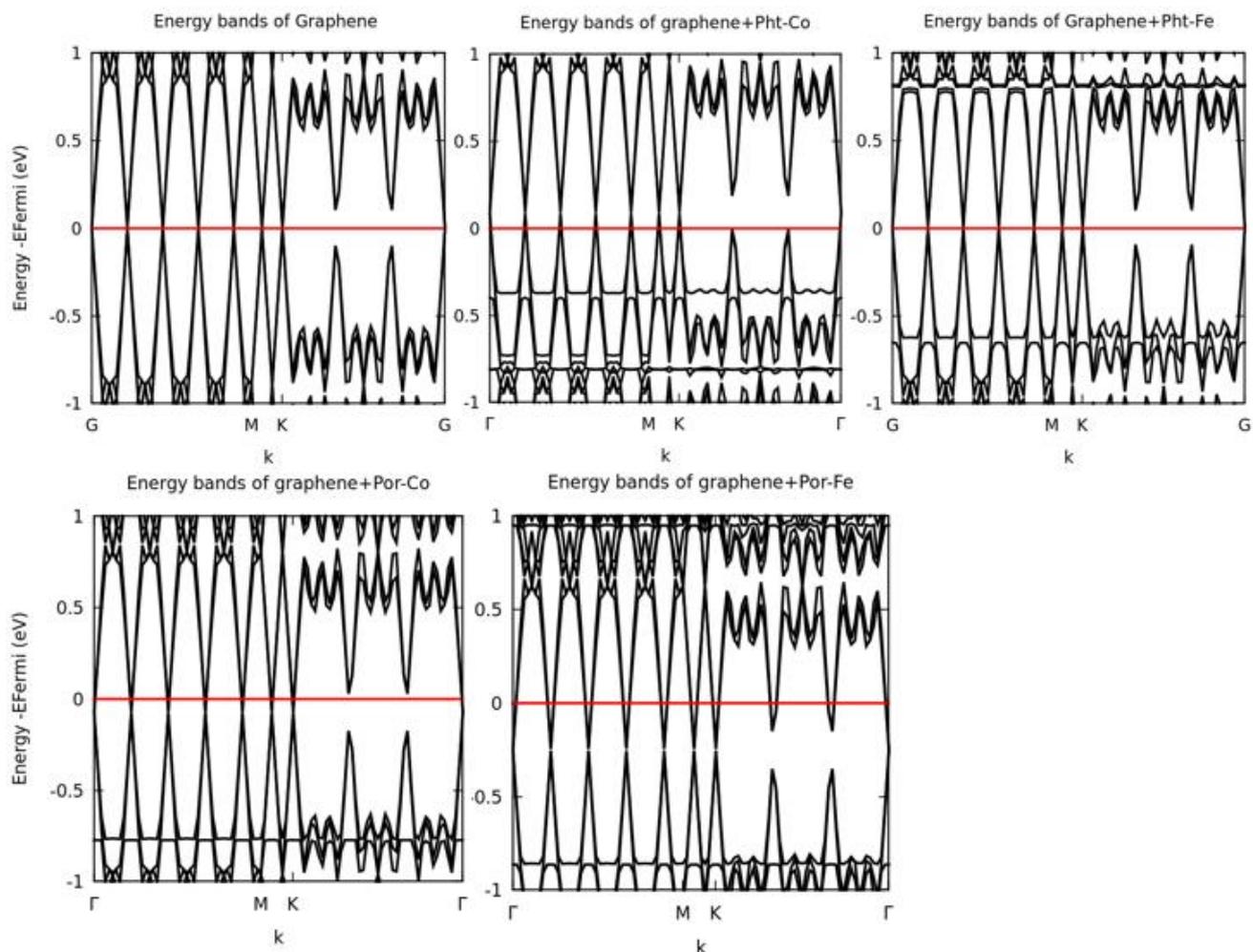


Figure 5.24 : structures électroniques des bandes du graphène, graphène+Pht-Co, graphène+Pht-Fe, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe suivant le chemin  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  de la zone de Brillouin, calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été utilisé comme référence (courbe rouge).

Si l'énergie de l'orbitale HOMO est au-dessus de  $E_f$ , l'adsorbat est susceptible d'être donneur d'électrons. Si l'énergie de l'orbitale LUMO de la molécule est située en-dessous de  $E_f$ , l'espèce moléculaire est acceptrice d'électrons. Les énergies des orbitales LUMO de Pht-Co et s-Pht-Fe sont respectivement de -4.6714 et -4.4349 eV. Ces orbitales se trouvant en-dessous du niveau de Fermi du graphène (-4.1079 eV), ces molécules doivent donc être acceptrices d'électrons. Les énergies des orbitales HOMO de Pht-Fe, Por-Co et Por-Fe sont respectivement de -4.0965 eV, -3.6755 eV et -3.2865 eV. L'énergie HOMO se positionne dans ces cas au-dessus du niveau de Fermi du graphène (-4.1079 eV). Par conséquent, ces molécules doivent être donneuses d'électrons au graphène.

Afin de confirmer le type de dopage, la variation de  $E_f$  lors de l'adsorption des molécules sur la surface du graphène est donnée dans le tableau 5.17 (voir la colonne  $E_f - E_f(0)$ ) et elle a été tracée dans la figure 5.25. Lorsque le niveau de Fermi augmente avec l'adsorption des molécules sur la surface du graphène, ces molécules transfèrent des électrons au graphène menant à un dopage type n. Par contre, la diminution du niveau de Fermi lors de l'adsorption des molécules, indique un dopage type p, et les molécules sont des accepteurs d'électrons. Les molécules Pht-Co et s-Pht-Fe sont acceptrices d'électrons et leurs adsorptions sur la surface du graphène conduit à un dopage type p. En revanche, la physisorption des molécules Por-Co, Por-Fe et Pht-Fe sur la surface du graphène mène à un dopage type n, en donnant des électrons au graphène (voir la figure 5.25).

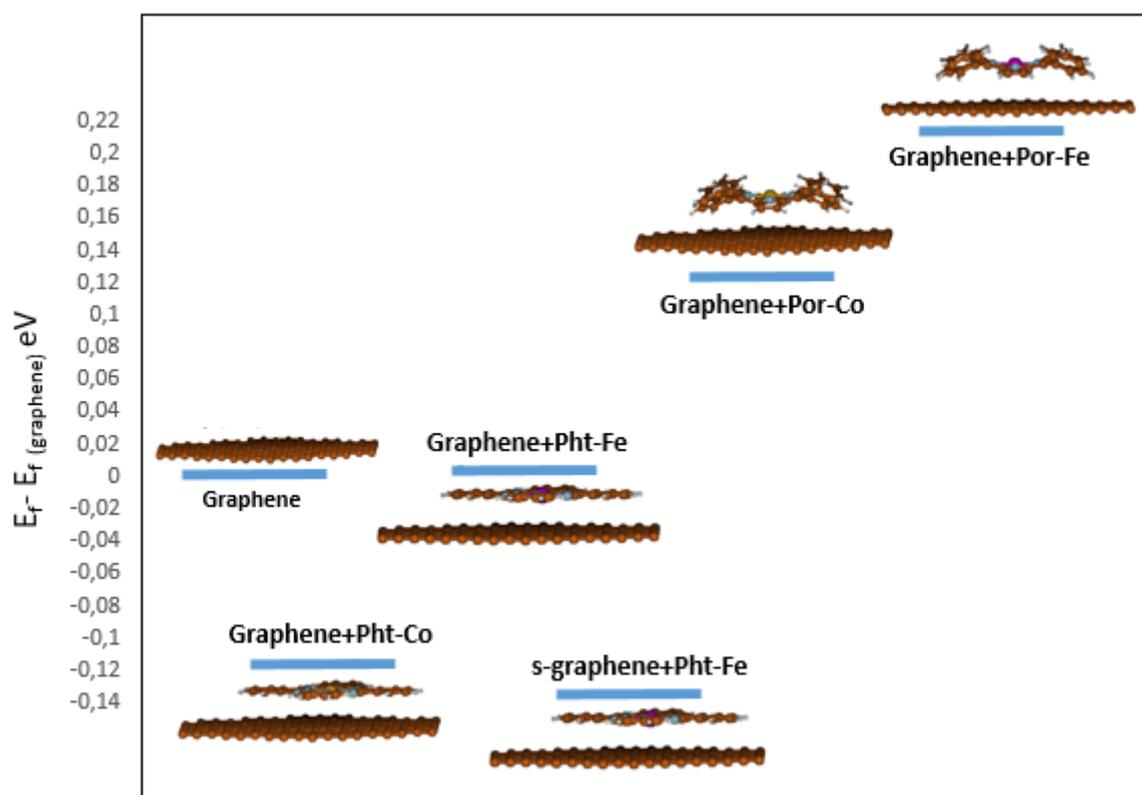


Figure 5.25 : variations des niveaux de Fermi : graphène (utilisé comme référence), Pht-Co+graphène, Pht-Fe+graphène, s-Pht-Fe+graphène, Por-Co+graphène et Por-Fe+graphène au niveau PBE-D3/6-31G\*\*.

Le tableau 5.18 présente les résultats des transferts de charge  $\Delta q$ . À partir des analyses de Mulliken, nous constatons que des charges de 0.08857e et 0.11561e sont transférées du graphène au Pht-Co et s-Pht-Fe, respectivement, confirmant le type de dopage p. Pour les

molécules Pht-Fe, Por-Co et Por-Fe les charges 0.02e, 0.07895e et 0.16775e, respectivement, sont transférées des molécules vers le graphène montrant un dopage type n. Ces résultats sont en accord avec les analyses des variations du niveau de Fermi présentées dans la figure 5.25, confirmant ainsi les tendances des variations du niveau de Fermi. L'adsorption de Por-Fe provoque la variation de  $E_f$  la plus importante par rapport aux autres systèmes et correspond aussi à la plus grande charge transférée (voir la figure 5.25 et le tableau 5.18).

*Table 5.18 : charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.22.*

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)
Graphène+Pht-Co	0.08857	-0.08857
Graphène+Pht-Fe	-0.02877	0.02877
Graphène+s-Pht-Fe	0.11561	-0.11561
Graphène+Por-Co	-0.07895	0.07895
Graphène+Por-Fe	-0.16775	0.16775

Les densités totales (DOS) et leurs projections (PDOS) pour les complexes graphène+Pht-Co, graphène+Por-Co et Graphène+Por-Fe sont présentés dans les figures 5.26, 5.27 et 5.28. Nous remarquons principalement des niveaux électroniques autour du niveau de Fermi liés à la contribution des orbitales d de l'atome de métal pour les 3 macromolécules. La variation du niveau de Fermi est donc causée généralement par la contribution de ces orbitales qui sont également impliquées dans la capture des gaz CO et NO. Ces orbitales d sont plus proches du niveau de Fermi que dans les cas où ces molécules sont greffées sur le SWNT(8,0). Il faudra donc s'attendre à des dopages potentiellement différents pour la fixation de CO et NO sur le graphène fonctionnalisé par rapport à ceux résultants du SWNT(8,0) fonctionnalisé par les mêmes molécules.

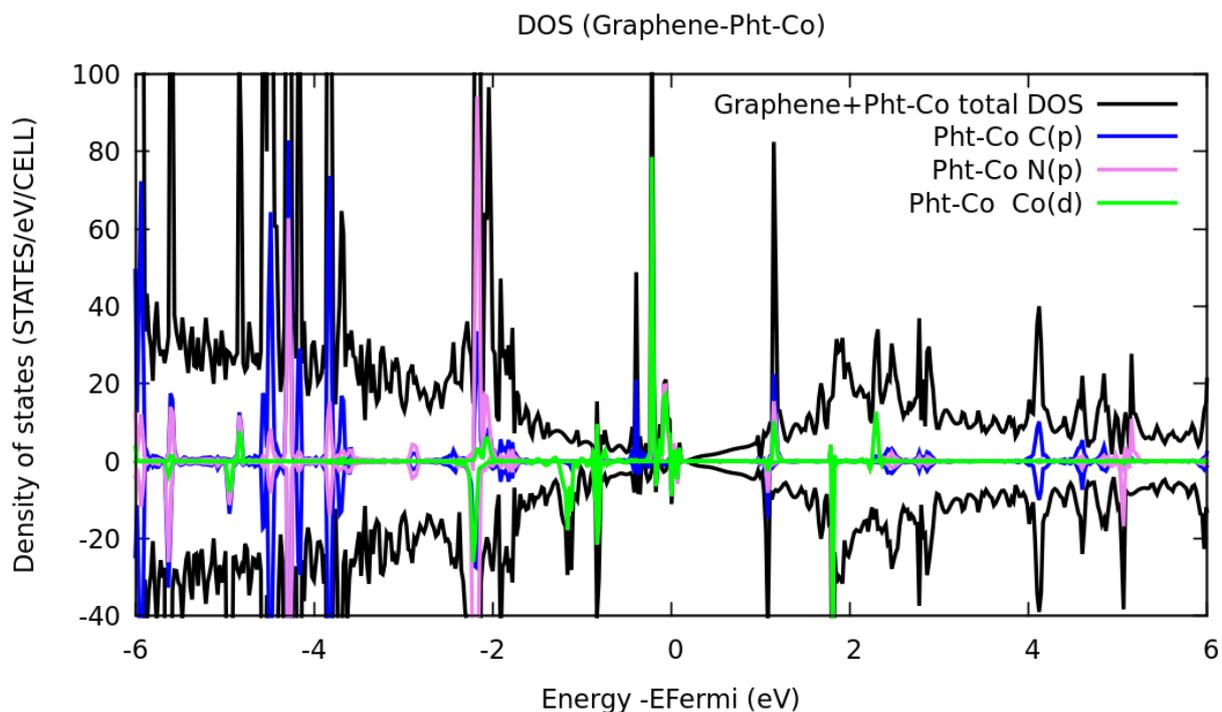


Figure 5.26 : densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co (noir) et leur projection sur les orbitales  $p$  du C (bleu),  $p$  du N (mauve), et  $d$  du Co pour Pht-Co (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

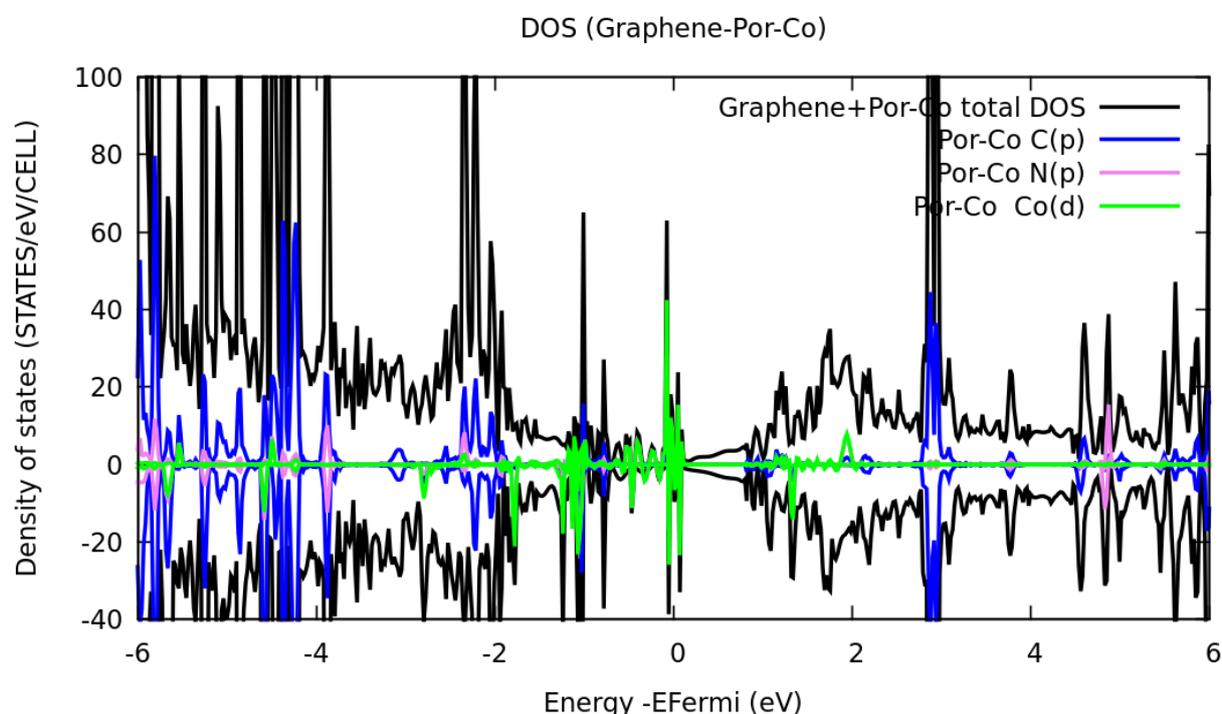


Figure 5.27 : densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co (noir) et leur projection sur les orbitales  $p$  du C (bleu),  $p$  du N (mauve), et  $d$  du Co pour Por-Co (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

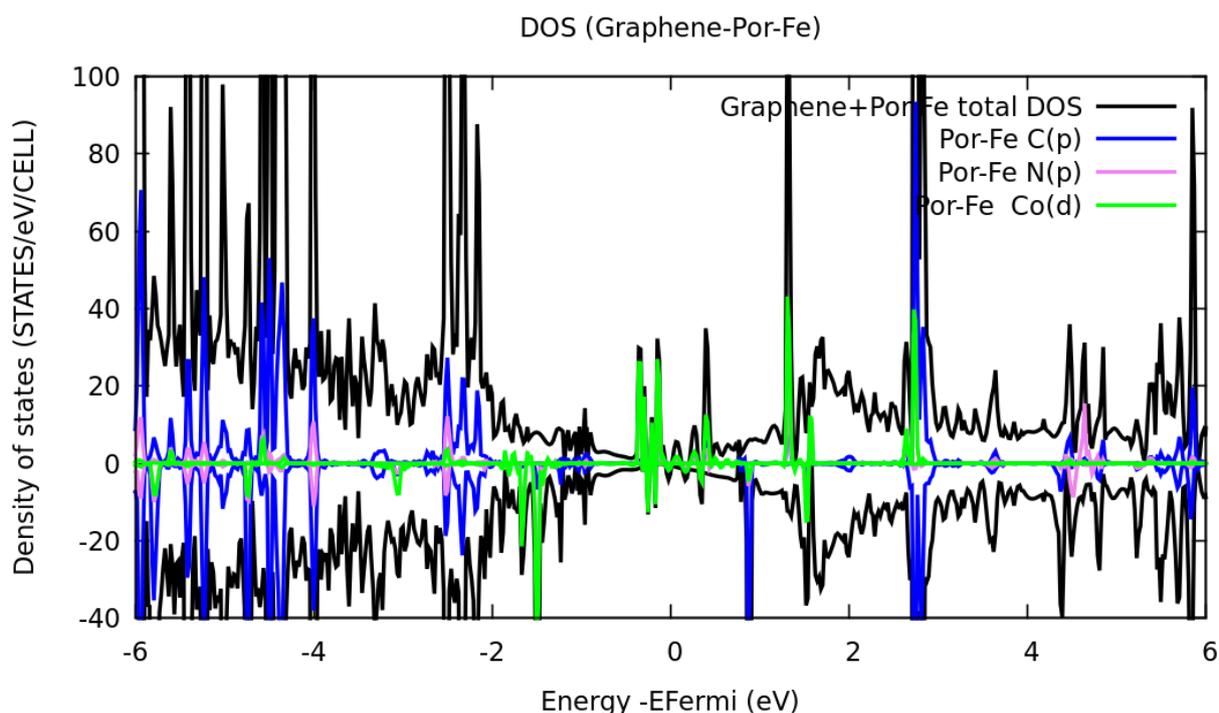


Figure 5.28 : densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Fe pour Por-Fe (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

L'étude expérimentale de la fonctionnalisation non covalente de la surface du graphène par les molécules Pht-Fe et Por-Co a été effectuée par nos collaborateurs expérimentateurs (les résultats de la modification de la surface du graphène en utilisant un dopage non covalent par Por-Co sont présentés dans le chapitre 4 de cette thèse). La synthèse du graphène déposé sur du Si/SiO<sub>2</sub> a été effectuée, suivie de l'étude de la fonctionnalisation par des méthodes microscopiques, spectroscopiques et électriques. Les résultats expérimentaux ont montré la réussite de l'élaboration de nouveaux nano-hybrides (graphène fonctionnalisé), où les molécules forment des interactions d'empilement  $\pi$ - $\pi$  avec la surface du graphène. Il a été démontré qu'un transfert de charge existe entre les molécules fonctionnalisantes et le graphène, menant à un dopage type p pour la physisorption de Pht-Fe et à un dopage de type n pour la physisorption de Por-Co, en accord avec nos résultats théoriques. Concernant le complexe graphène+Pht-Fe, les résultats théoriques ne sont pas encore prêts pour la comparaison. Un article scientifique a été produit en collaboration avec les expérimentateurs sur cette partie <sup>327</sup>.

#### 4.1. Capture des gaz CO et NO sur le graphène fonctionnalisé

Afin d'évaluer l'efficacité de la fonctionnalisation du graphène sur la capture de CO et de NO (voir la partie 2 précédente), il est important de comprendre l'interaction de ces molécules avec la surface du graphène nu. L'adsorption de ces molécules diatomiques sur la surface du graphène a d'abord été étudiée avant de s'intéresser à leur fixation sur les systèmes graphène+Pht-Co, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe.

Le but de ce travail est d'acquérir des connaissances fondamentales sur l'influence des molécules adsorbées sur les propriétés électroniques de différents types de graphène (nu et fonctionnalisé) ainsi que les transferts de charge, mais aussi de regarder la stabilité chimique de la fonctionnalisation afin de concevoir des dispositifs de détection de gaz plus sensibles.

Au sujet de l'interaction des gaz avec la surface du graphène nu, trois sites d'adsorption ont été considérés : un atome C (A), le centre d'un hexagone (B) et le centre d'une liaison C-C (C), comme le montre la figure 5.29(a). Pour chaque site d'adsorption, 2 configurations des molécules diatomiques ont été considérées : l'adsorption par N ou C et l'adsorption par O. La fixation des gaz en géométrie perpendiculaire ou parallèle a aussi été prise en compte. Toutes les configurations étudiées sont présentées dans la figure 5.29. Le tableau 5.19 résume les énergies totales ainsi que les distances minimales molécule-graphène de toutes les configurations étudiées pour l'interaction des gaz CO et NO avec la surface du graphène.

Table 5.19 : énergies totales  $E_{\text{tot}}$  (u.a) et distances minimales  $d_m$  (Å) de toutes les géométries considérées de l'adsorption des gaz NO/CO sur le graphène, calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Toutes les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.29.

Position de NO		$E_{\text{tot}}$ (u.a)	$d_m$ (Å)
Position A	Perpendiculaire (Per NO)	-2414.358431774	3.12
	Perpendiculaire (Per ON)	-2414.358040275	3.09
	Parallèle (Par NO)	-2414.359983323	3.16
Position B	Perpendiculaire (Per NO)	-2414.358966179	3.24
	Perpendiculaire (Per ON)	-2414.358266695	3.24
	Parallèle (Par NO)	<b>-2414.360724050</b>	3.10
Position C	Perpendiculaire (Per NO)	-2414.358101830	3.18
	Perpendiculaire (Per ON)	-2414.357627924	3.15
	Parallèle 1 (Par 1 NO)	-2414.360390522	3.05
	Parallèle 2 (Par 2 NO)	-2414.360094473	3.02
<b>Position de CO</b>			
Position A	Perpendiculaire C-O (Per CO)	-2397.782261187	3.30
	Perpendiculaire O-C (Per OC)	-2397.781803467	3.12
	Parallèle C-O (Par CO)	-2397.783847879	3.27
Position B	Perpendiculaire C-O (Per CO)	-2397.782911439	3.40
	Perpendiculaire O-C (Per OC)	-2397.781994370	3.31
	Parallèle C-O (Par CO)	<b>-2397.784374545</b>	3.22
Position C	Perpendiculaire C-O (Per CO)	-2397.783048349	3.33
	Perpendiculaire O-C (Per OC)	-2397.781411187	3.19
	Parallèle 1 C-O (Par 1 CO)	-2397.783874233	3.16
	Parallèle 2 C-O (Par 1 CO)	-2397.784204820	3.17

Les résultats de toutes les configurations considérées pour chaque gaz ont été comparés (voir tableau 5.19). La position la plus favorable de l'adsorption de CO et NO sur la surface du graphène était la position B (parallèle) où la molécule se fixe en se couchant sur la surface. Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents<sup>260, 328, 329, 330</sup>. L'énergie de liaison a été calculée en utilisant l'équation 2.29 (voir chapitre 1), pour les positions les plus favorables de la physisorption des gaz CO/NO sur la surface du graphène. Les énergies de liaison sont présentées dans le tableau 5.20. Les valeurs sont plutôt faibles : -11.24 et -9.27 kJ/mol pour graphène+CO et -8.37, -7.82 kJ/mol graphène+NO. En utilisant PBE sans inclure les forces de dispersion (voir tableau 5.20), -1.35 et -2.80 (-5.89<sup>329</sup>) kJ/mol ont été obtenues pour graphène+CO et graphène+NO, respectivement<sup>260</sup>. En utilisant la fonctionnelle LDA<sup>328</sup> sans inclure les forces de dispersion, des valeurs plus grandes ont été trouvées, à savoir -11.58 et -28.95 kJ/mol pour le graphène+CO et graphène+NO, respectivement. La LDA a tendance à surestimer les énergies de liaisons contrairement à la GGA qui a plutôt tendance à les sous-

estimer pour les systèmes caractérisés par de faibles forces de liaison<sup>323, 331, 332</sup>. La méthode BLYP-D3/6-31G(d,p)<sup>330</sup> a également été utilisée pour étudier l'interaction entre NO le graphène menant à une énergie de liaison de -24.10 kJ/mol. Cette valeur est très grande par rapport à celle évaluée dans cette étude, cette différence s'explique notamment par le fait que le point de Dirac du graphène seul n'a pas été bien décrit puisqu'un gap de  $E_g = 2.933$  eV a été trouvé<sup>330</sup>.

Afin de pouvoir comparer la capacité de détection entre le graphène et le graphène fonctionnalisé par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe (voir la partie 4.2), la capture des gaz CO/NO sur les systèmes graphène+pht-Co, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe a donc été étudiée théoriquement. Les géométries les plus stables de tous les systèmes sont présentées dans la figure 5.30. La figure montre que la fixation du CO est différente de celle du NO, comme dans le cas des systèmes à base du SWNT(8,0). En effet, le gaz CO se fixe verticalement et NO s'incline.

A l'issue des calculs théoriques, les énergies de liaison  $E_b$  (kJ/mol) ainsi que les distances minimales  $d_m$  (Å) des systèmes étudiés sont présentées dans le tableau 5.20. En étudiant les interactions molécule-gaz dans la section 2 de ce chapitre 5, il a été montré que la nature de l'interaction était de type chimisorption, les valeurs des énergies de liaison du tableau 5.7 le confirment. Les énergies de liaison de la chimisorption de la molécule NO sont plus grandes que celle de la molécule CO. Pour des raisons de comparaison, des calculs théoriques ont été effectués à l'aide de la méthode PBE0-D3/p-6-31G\*\* (voir l'annexe 3) et sont comparés aux résultats de la méthode PBE-D3/6-31G\*\*. Les énergies de liaison pour l'interaction molécule-gaz issues de PBE sont très grandes comparées aux valeurs issues de la fonctionnelle PBE0. La fonctionnelle PBE a tendance à sous-estimer l'énergie de la bande interdite contrairement à la fonctionnelle PBE0<sup>76</sup>. L'adsorption des gaz CO et NO sur le graphène fonctionnalisé a mené à des valeurs des énergies de liaisons très grandes pour PBE comparée à PBE0.

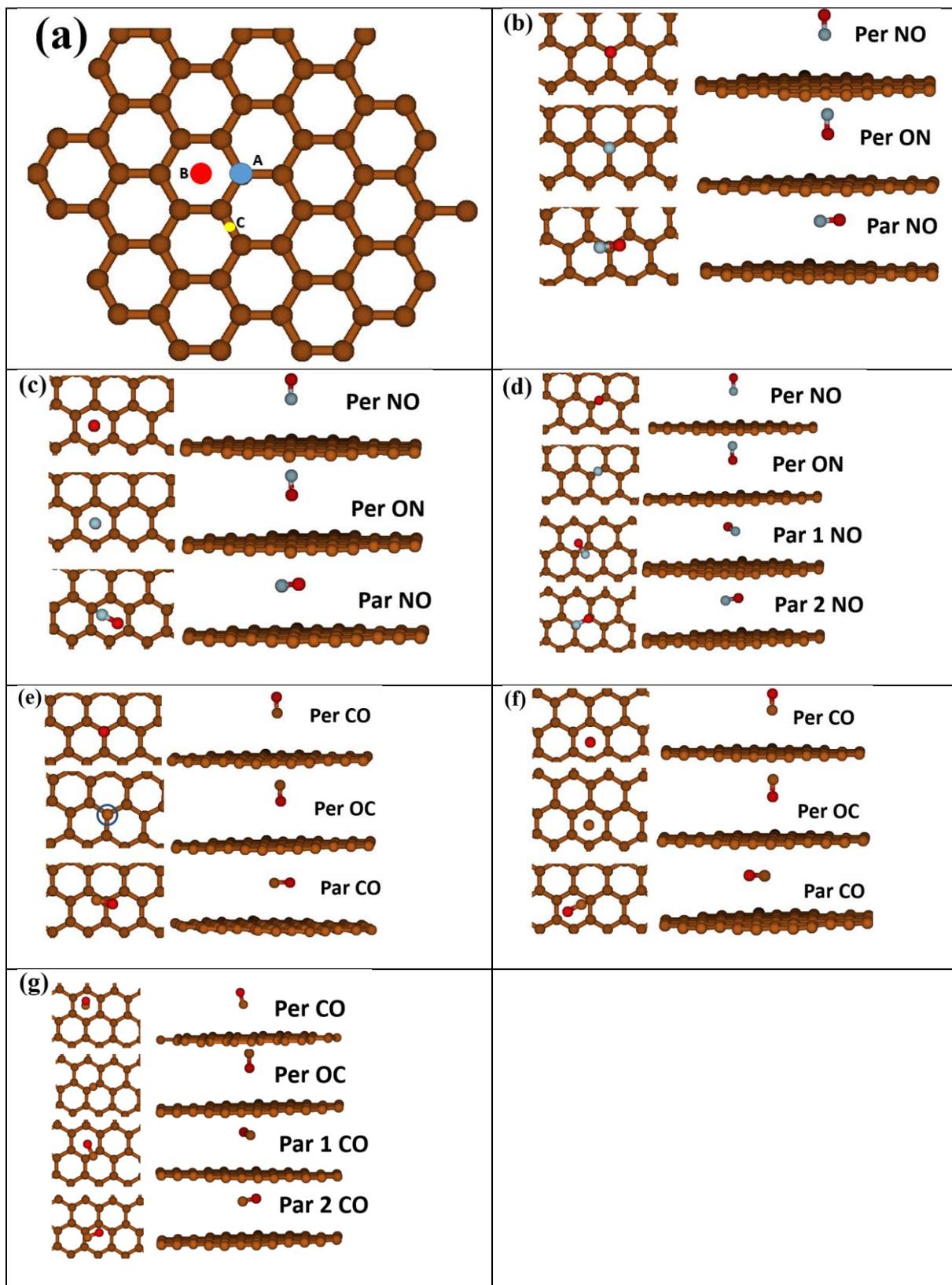
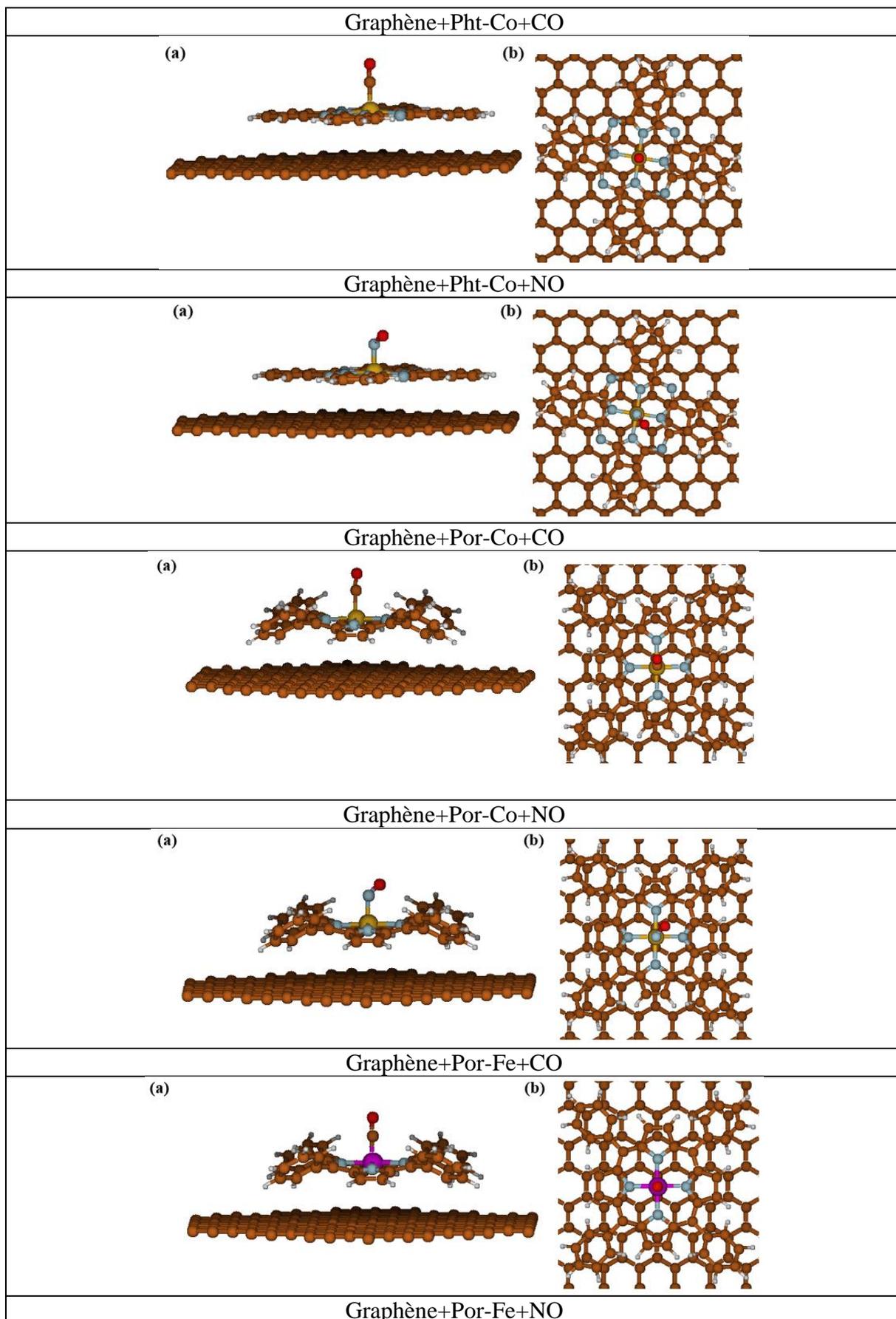


Figure 5.29 : représente, (a) Les sites d'adsorption sur la surface du graphène. (b-d) : les géométries optimisées de l'adsorption de la molécule NO sur le graphène : (b) les 3 configurations de la position A, (c) : les 3 configurations de la position B et (d) : les 4 configurations de la position C. (e-g) : les géométries optimisées de l'adsorption de la molécule CO sur le graphène : (e) les 3 configurations de la position A, (f) : les 3 configurations de la position B et (g) : les 4 configurations de la position C, calculées au niveau PBE-D3/6-31G\*\*.



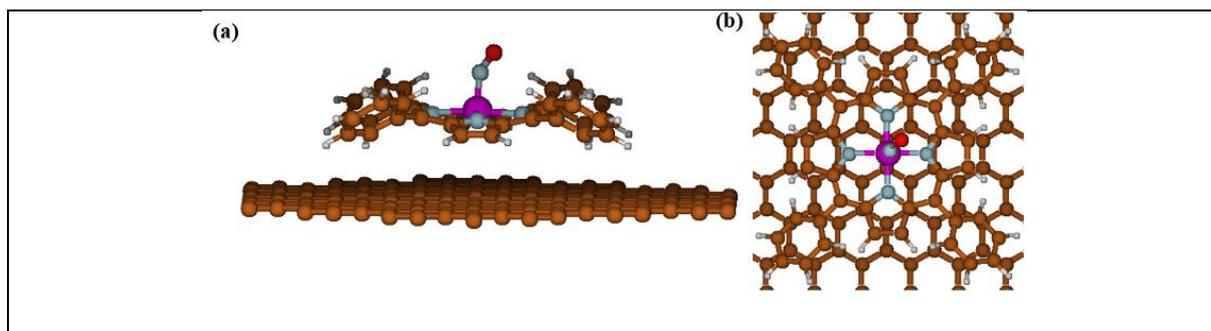


Figure 5.30 : géométries optimisées et distances minimales entre le graphène fonctionnalisé et les gaz (CO et NO) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*.

Les résultats n'ont pas encore été achevés pour tous les systèmes, et certains sont encore en cours d'étude.

Les énergies de liaisons des gaz CO/NO sont plus grandes après la fonctionnalisation du graphène, ce qui montre que la fonctionnalisation par Pht-Co, Por-Co Por-Fe améliore la stabilité chimique. Les  $E_b$  pour la physisorption des molécules greffées avant (tableau 5.16) et après l'ajout des gaz ( $E_b$  du A+(B+C), voir la colonne 3 du tableau 5.20) ont été comparées. Les  $E_b$  diminuent avec l'ajout des gaz quand le graphène est fonctionnalisé par Por-Fe et les  $d_m$  sont allongées (voir la colonne 4 du tableau 5.20), tandis que pour Pht-Co et Por-Co, les  $E_b$  augmentent après l'ajout des deux gaz. Ces résultats montrent que l'ajout de CO ou de NO sur les systèmes graphène+Pht-Co/graphène+Por-Co augmente légèrement leurs compacités.

Pour étudier les propriétés électroniques du graphène et graphène fonctionnalisé lors de l'adsorption des gaz CO/NO, les niveaux de Fermi ( $E_f$ ) et les énergies de la bande interdite  $E_g$  sont présentés dans le tableau 5.21. Le niveau de Fermi pour les systèmes moléculaires correspond à l'énergie de l'orbitale HOMO. Les résultats du tableau 5.21 montrent que la fixation de CO/NO n'influe pas sur le type de dopage induit par l'adsorption des porphyrines/phtalocyanine sur la surface du graphène.

Comme il a été montré dans la section 2 du présent chapitre, la fixation du CO sur Pht-Co et Por-Co implique un transfert d'électrons du CO vers les molécules Pht-Co et Por-Co, contrairement à NO pour qui le transfert d'électrons va de Pht-Co et Por-Co vers NO. L'interaction des deux molécules diatomiques CO et NO avec Por-Fe induit à un transfert de charge qui va de Por-Fe vers CO et NO. Les résultats présents dans le tableau 5.21, indiquent que les variations du niveau de Fermi dans les systèmes à base du graphène suivent les mêmes tendances, sauf l'adsorption du gaz NO sur graphène+Pht-Co qui provoque une augmentation du niveau de Fermi alors que dans les systèmes molécule-gaz (voir le tableau 5.8 de la section

2), la fixation du NO a provoqué une diminution de l'énergie de l'orbitale HOMO par rapport aux molécules isolées. Ce résultat différent pour la fixation de NO sur graphène+Pht-Co s'explique par le fait que dans ce cas, l'énergie de l'orbitale HOMO de NO se situe très légèrement au-dessus de  $E_f$ , de graphène+Pht-Co, ce qui provoque un caractère donneur de NO. Pour les autres cas de fixation de NO, l'énergie de l'orbitale LUMO de NO se situe en-dessous de  $E_f$ , indiquant que NO est bien acceptrice d'électrons. Cette analyse des positions des énergies des orbitales HOMO et LUMO par rapport au niveau de Fermi pour indiquer si une espèce est acceptrice ou donneuse d'électrons n'est valable que si ces orbitales sont proches en énergie de  $E_f$ , comme dans le cas de NO ou des macromolécules. Pour CO, les orbitales HOMO et LUMO sont très éloignées du niveau de Fermi et les analyses quant à son caractère donneur ou accepteur suivent celles de la section 2.

La figure 5.31 illustre les variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption du CO et NO sur le graphène vierge, graphène+Pht-Co, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe. Les variations du  $E_f$  avec l'adsorption des gaz sont largement plus importantes sur les graphènes fonctionnalisés, ce qui confirme que la fonctionnalisation non covalente par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe améliore la sensibilité du graphène pour la capture des gaz CO et NO. L'adsorption des gaz CO/NO sur la surface du graphène vierge mène à une faible interaction de type physisorption avec une distance d'environ 3 Å. Dans la section 2 de ce chapitre, nos résultats ont montré que l'adsorption des molécules diatomiques CO et NO sur les porphyrines et phtalocyanines formait de fortes interactions de type chimisorption. De plus, la fonctionnalisation non-covalente du graphène par Pht-Co, Por-Co et Por-Fe provoque un déplacement significatif du niveau de Fermi, donc la fabrication de nouveaux nanomatériaux en préservant les propriétés du graphène. La modification de la surface du graphène a donc bien amélioré sa sensibilité à la capture des gaz CO/NO.

Les transferts de charge entre les fragments dans chaque système sont répertoriés dans le tableau 5.22. En comparant le transfert de charge entre les complexes graphène+CO/NO et graphènes-fonctionnalisés+CO/NO, nous constatons que le transfert a été amplifié après la fonctionnalisation. La molécule CO est donneuse d'électron avec les complexes graphène+Pht-Co et graphène+Por-Co et acceptrice d'électrons avec graphène+Por-Fe. Par contre la molécule NO est acceptrice d'électrons dans les 3 cas ce qui semble en contradiction avec les résultats liés à la variation du niveau de Fermi de graphène+Pht-Co après la fixation de NO qui indique un caractère donneur de la diatomique dans ce cas. Les résultats du tableau 5.22 dans ce cas indiquent cependant que le transfert de charge vers le graphène est quasi-nul, le graphène ayant

perdu de la charge positive avec la fixation de NO. De plus, la charge négative sur NO est la plus faible par rapport aux autres cas de fixation de cette molécule. Il est possible que dans ce cas le modèle de calcul des charges de Mulliken ne soit pas bien adapté.

Table 5.20 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE-D3/6-31G\*\* et \*PBE0-D3/p-6-31G\*\* pour tous les systèmes à base de graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6, 5.29 et 5.30.

Système A-B or A-B-C	$E_b$ (kJ/mol) A+B or (A+B)+C	$E_b$ (kJ/mol) A+(B+C)	$d_m$ (Å) A+B	$d_m$ (Å) B+C
Phc-Co+CO	-	-	-	-
*Phc-Co+CO	-26.60	-	1.95	-
Phc-Co+NO	-156.86	-	-	-
*Phc-Co+NO	-33.81	-	1.78	-
Por-Co+CO	-78.61	-	-	-
*Por-Co+CO	-37.74	-	1.94	-
Por-Co+NO	-167.95	-	-	-
*Por-Co+NO	-39.18	-	1.77	-
Por-Fe+CO	-	-	-	-
*Por-Fe+CO	-37.93	-	1.70	-
Por-Fe+NO	-	-	-	-
*Por-Fe+NO	-67.06	-	1.81	-
Graphène+CO	-11.24	-	3.17	-
*Graphène+CO	-9.27	-	2.99	-
PBE <sup>260</sup>	-1.35	-	3.74	-
LDA <sup>328</sup>	-11.58	-	3.02	-
Graphène+NO	-8.37	-	2.95	-
*Graphène+NO	-7.82	-	2.81	-
PBE <sup>260</sup>	-2.80	-	3.76	-
PBE <sup>329</sup>	-5.89	-	-	-
BLYP-D3/6-31G(d,p) <sup>330</sup>	-24.1	-	2.53	-
LDA <sup>328</sup>	-28.95	-	2.43	-
Graphène+Pht-Co+CO	-51.28	-213.32	3.59	1.84
*Graphène+Pht-Co+CO	-	-178.43	3.43	1.97
Graphène+Pht-Co+NO	-137.42	-215.80	3.54	1.79
*Graphène+Pht-Co+NO	-	-182.34	3.53	1.79
Graphène+Por-Co+CO	-75.52	-199.65	3.96	1.81
Graphène+Por-Co+NO	-153.87	-190.47	3.91	1.77
*Graphène+Por-Co+NO	-16.82	-163.68	3.62	1.78
Graphène+Por-Fe+CO	-120.64	-201.77	3.88	1.68
*Graphène+Por-Fe+CO	-53.55	-174.00	3.62	1.70
Graphène+Por-Fe+NO	-122.10	-155.29	3.95	1.68
*Graphène+Por-Fe+NO	-	-151.47	3.70	1.68

\* PBE0-D3/p-6-31G\*\*

Les densités d'états (DOS) totales et leurs projections sur les orbitales atomiques (PDOS) sont tracées dans les figures 5.32, 5.33, 5.34, 5.35, 5.36 et 5.37 pour les complexes graphène+Pht-Co+NO, graphène+Pht-Co+CO, graphène+Por-Co+NO, graphène+Por-Co+CO, graphène+Por-Fe+NO et graphène+Por-Co+CO, respectivement. De nouveaux pics sont apparus proches du niveau de Fermi avec l'adsorption des molécules fonctionnalisantes puis la capture des gaz CO/NO.

Les Pht-Co, Por-Co et Por-Fe sont à l'origine des orbitales d de l'atome métal (Co ou Fe) et des orbitales p des atomes C et N et les gaz CO/NO sont à l'origine des orbitales s/p qui sont liées aux orbitales d des centres métalliques. Après la fixation des molécules de gaz, les orbitales d très proches du niveau de Fermi dans les figures 5.26, 5.27 et 5.28 se répartissent davantage de part et d'autre.

Table 5.21 : niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes à base de graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5, 5.6, 5.22, 5.29 et 5.30. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Système	$E_f$ (eV)	$E_f - E_f(0)$ (eV)	$E_f - E_f(\text{II})$ (eV)	$E_g$ (eV)
CO	-8.5872	-	-	6.9303
NO (alpha)	-10.7499	-	-	7.1752
NO (beta)	-4.2141	-	-	0.2190
Pht-Co (alpha)	-4.7177	-	-	1.5253
Pht-Co (beta)	-5.0301	-	-	0.3587
Por-Co (alpha)	-3.6755	-	-	0.0120
Por-Co (beta)	-4.3874	-	-	1.7465
Por-Fe (alpha)	-3.2865	-	-	0.3398
Por-Fe (beta)	-4.1084	-	-	1.4767
Phc-Co+CO (alpha)	-4.4708	0.2469	-	1.2306
Phc-Co+CO (beta)	-4.7069	0.0108	-	1.4966
Phc-Co+NO	-4.7020	0.0157	-	1.4019
Por-Co+CO (alpha)	-3.6741	0.0013	-	0.9749
Por-Co+CO (beta)	-4.5499	-0.8745	-	1.8743
Por-Co+NO	-4.1325	-0.4571	-	1.4534
Por-Fe+CO	-4.1416	-0.8551	-	1.4815
Por-Fe+NO (alpha)	-4.0284	-0.7419	-	1.3215
Por-Fe+NO (beta)	-4.1555	-0.8690	-	1.2532
Graphène	-4.1079	-	-	0
Graphène+CO	-4.1123	-0.0044	-	0
Graphène+NO (alpha)	-4.1017	0.0062	-	0
Graphène+NO (beta)	-4.1017	-	-	
Graphène+Pht-Co (alpha)	-4.2240	-0.1162	-	0.002
Graphène+Pht-Co (beta)	-4.2240	-	-	
Graphène+Por-Co (alpha)	-3.9846	0.1233	-	0.003
Graphène+Por-Co (beta)	-3.9846	-	-	
Graphène+Por-Fe (alpha)	-3.8966	0.2113	-	0.009
Graphène+Por-Fe (beta)	-3.8966	-	-	
Graphène+Pht-Co+CO (alpha)	-4.1227	-0.0148	0.1013	
Graphène+Pht-Co+CO (beta)	-4.1227	-	-	
Graphène+Pht-Co+NO	-4.1501	-0.0423	0.0739	0
Graphène+Por-Co+CO (alpha)	-3.9500	0.1579	0.0346	
Graphène+Por-Co+CO (beta)	-3.9500	-	-	
Graphène+Por-Co+NO	-4.0529	0.0550	-0.0683	0
Graphène+Por-Fe+CO	-4.0857	0.0221	-0.1892	0
Graphène+Por-Fe+NO (alpha)	-3.9975	0.1103	-0.1010	
Graphène+Por-Fe+NO (beta)	-3.9975	-	-	

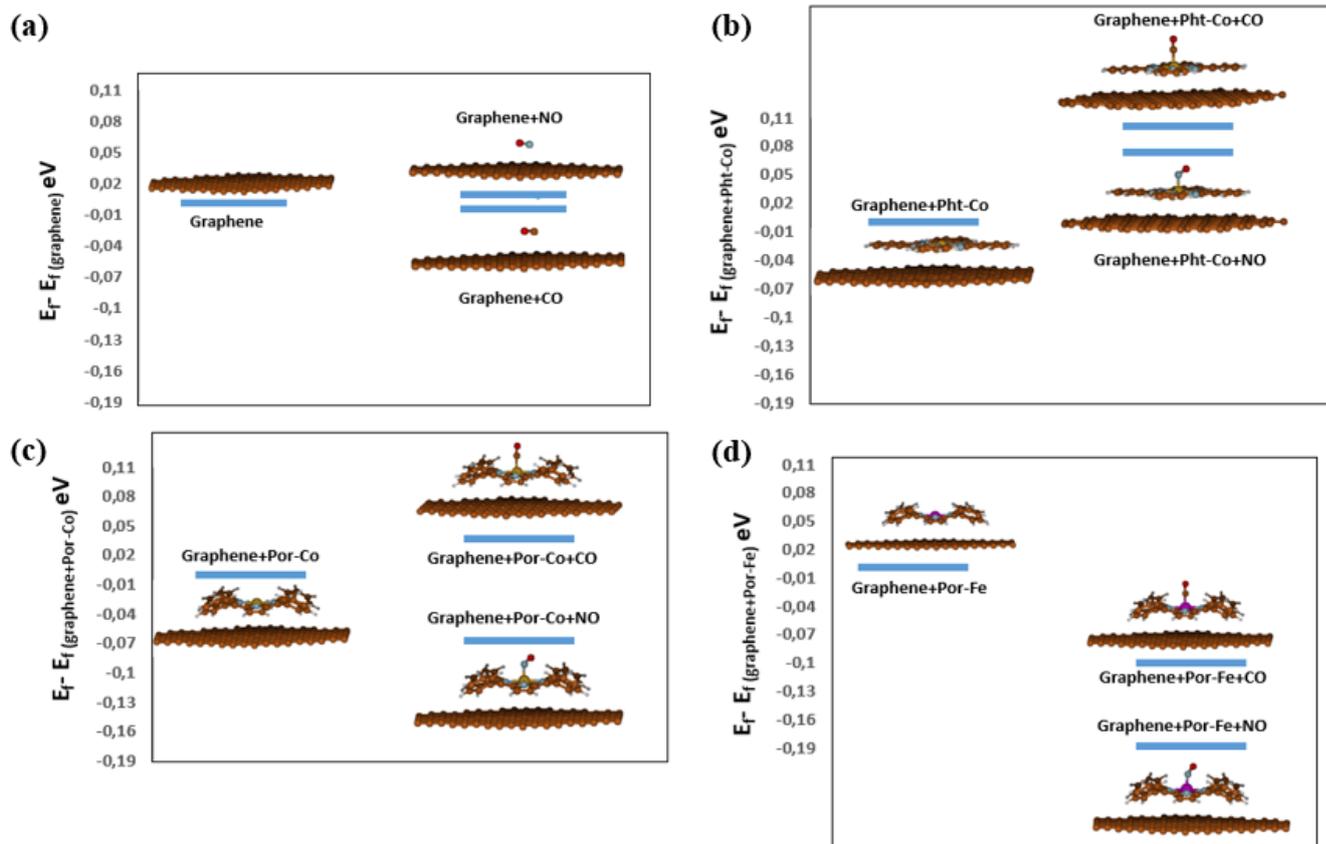


Figure 5.31 : variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption de CO et NO sur a) le graphène vierge, b) graphène+Pht-Co, c) graphène+Por-Co et d) graphène+Por-Fe.

Table 5.22 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes du graphène au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.22, 5.29 et 5.30.

Système	$\Delta q(A)$ (e)	$\Delta q(B)$ (e)	$\Delta q(C)$ (e)
Graphène+CO	0.00678	-0.00678	-
Graphène +NO	0.00473	-0.00473	-
Graphène +Pht-Co	0.08857	-0.08857	-
Graphène +Por-Co	-0.07895	0.07895	-
Graphène +Por-Fe	-0.16775	0.16775	-
Graphène +Pht-Co+CO	-0.01634	-0.08828	0.10462
Graphène +Pht-Co+NO	0.00025	0.01916	-0.01941
Graphène +Por-Co+CO	-0.13240	0.05326	0.07914
Graphène +Por-Co+NO	-0.03594	0.08021	-0.04426
Graphène +Por-Fe+CO	-0.02648	0.09941	-0.07293
Graphène +Por-Fe+NO	-0.26857	0.38435	-0.11578

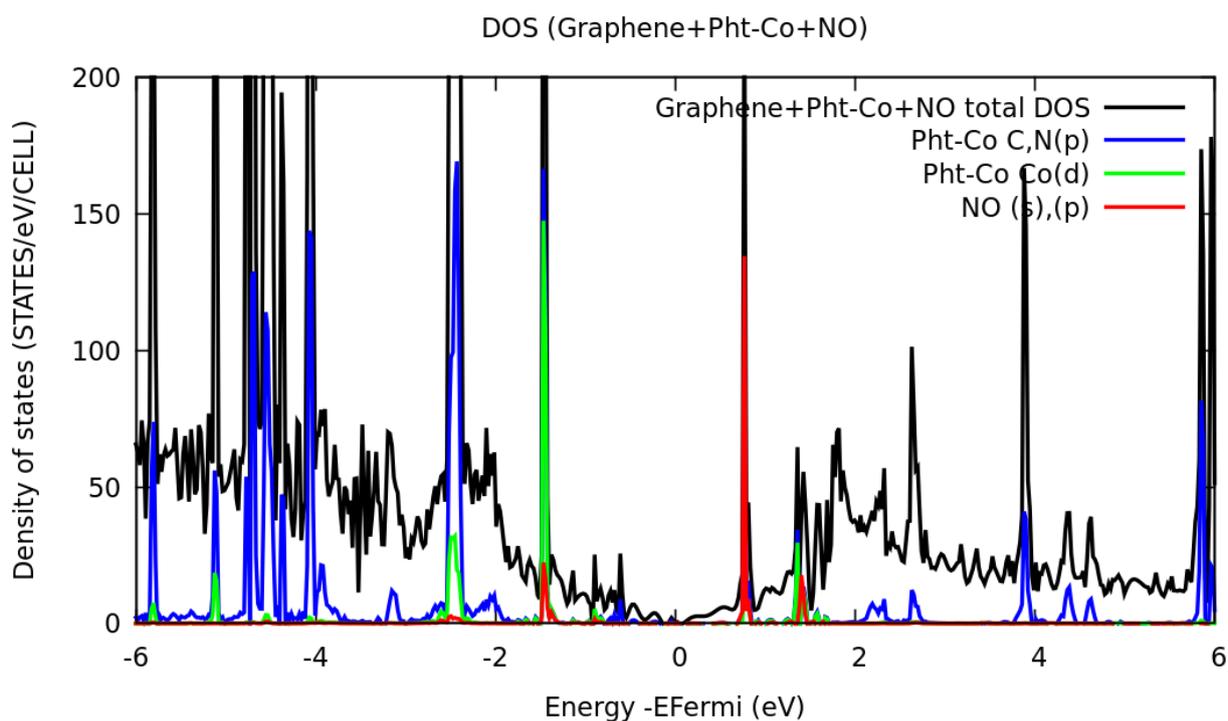


Figure 5.32 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales  $p$  du C et N pour Pht-Co (bleu),  $d$  du Co pour Pht-Co (vert),  $s$  et  $p$  du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

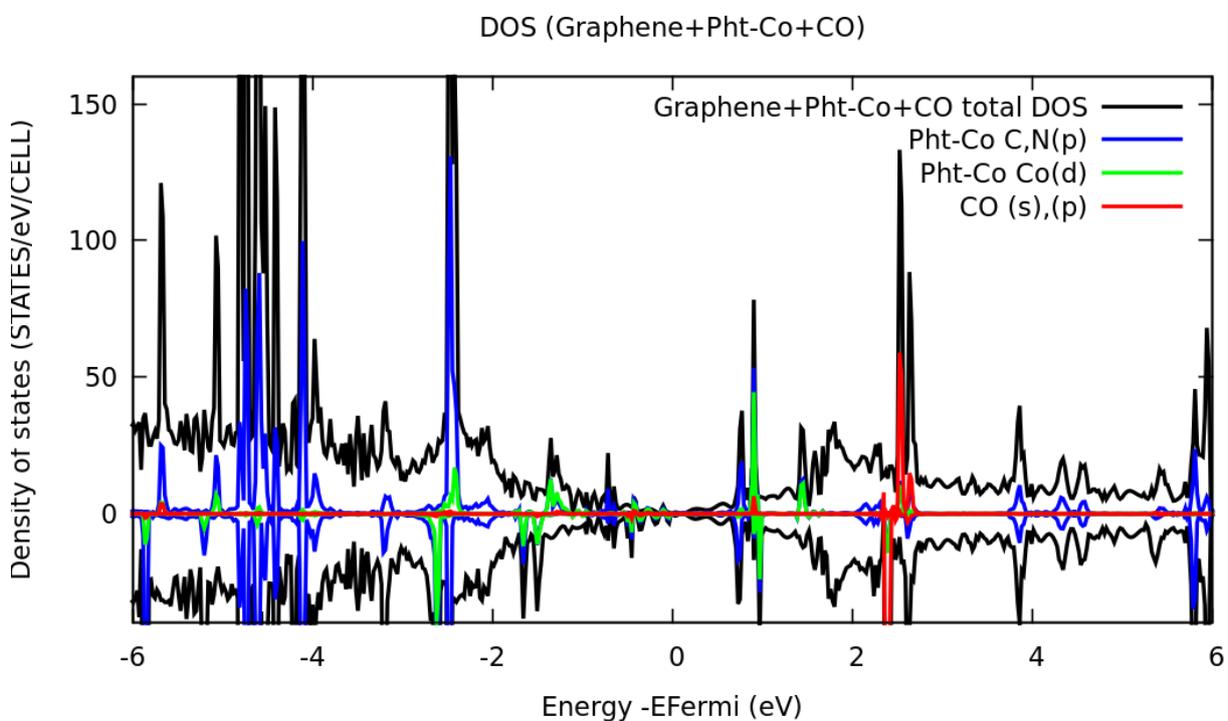


Figure 5.33 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales  $p$  du C et N pour Pht-Co (bleu),  $d$  du Co pour Pht-Co (vert),  $s$  et  $p$  du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

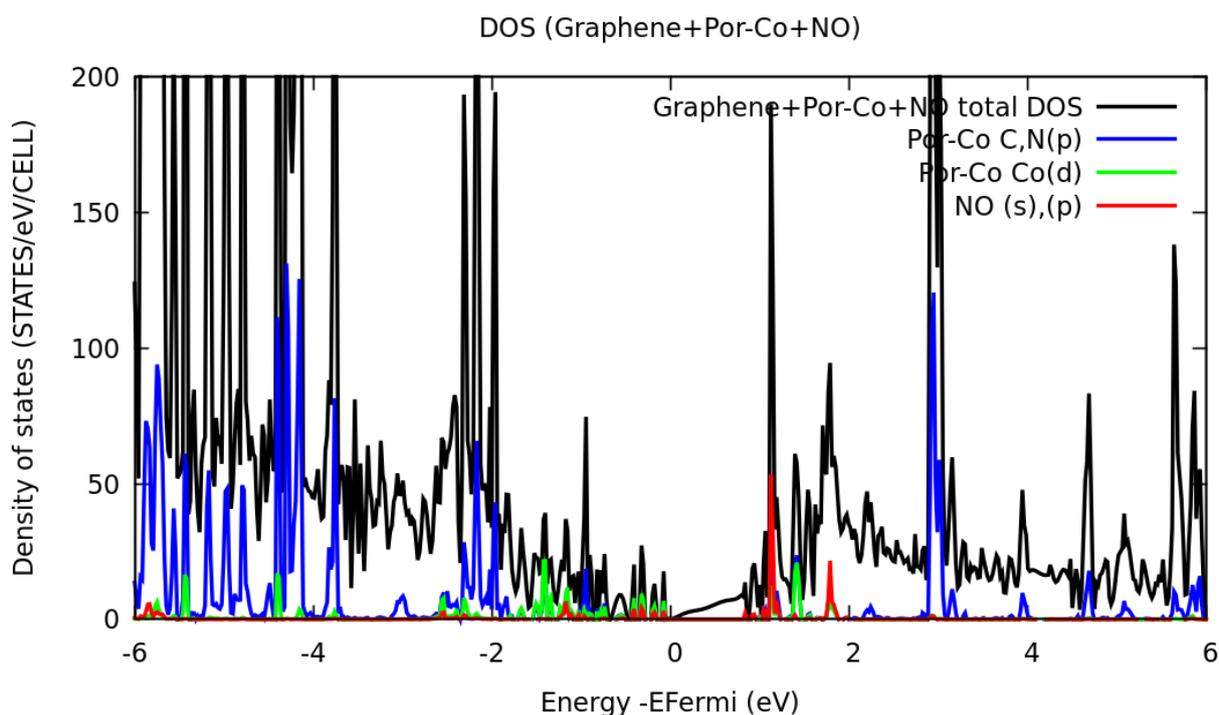


Figure 5.34 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

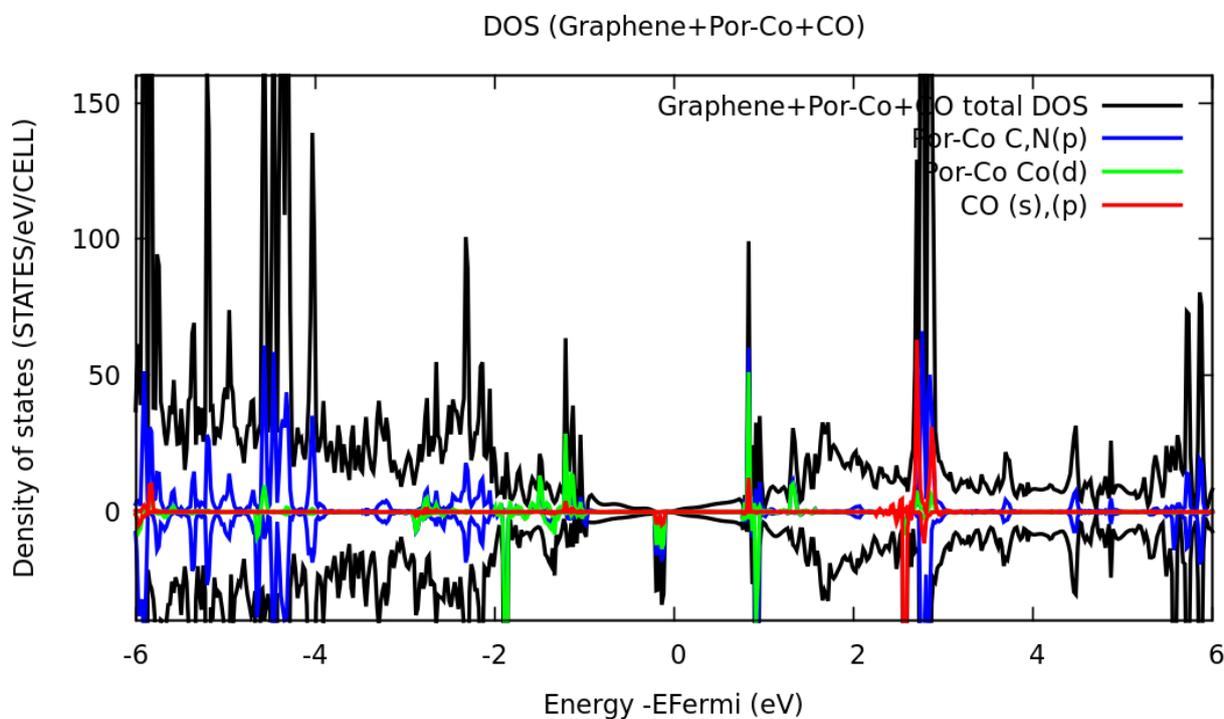


Figure 5.35 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

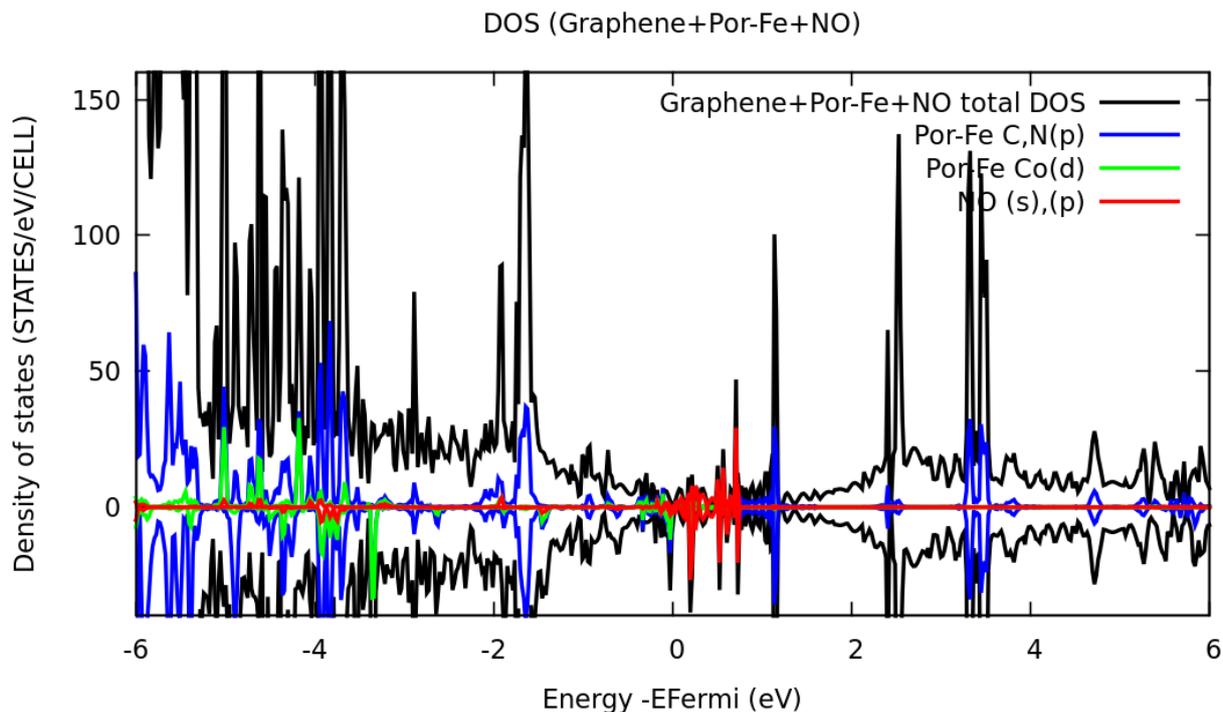


Figure 5.36 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

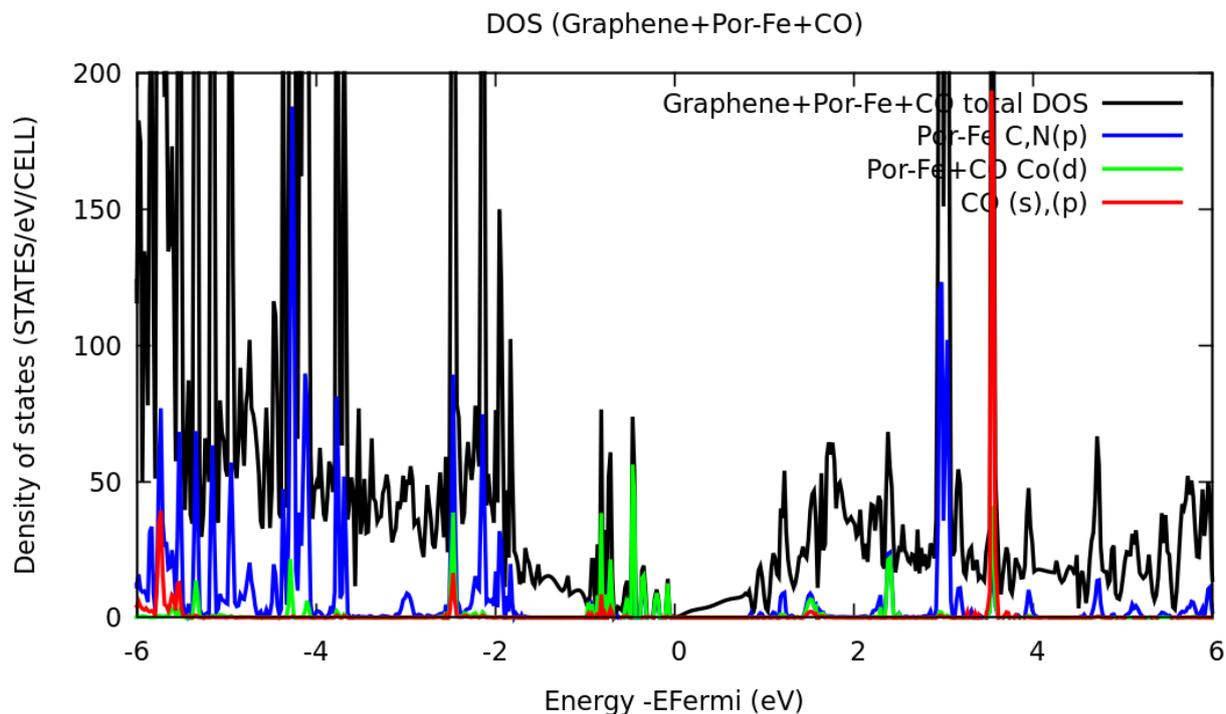


Figure 5.37 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Les résultats de la fixation des gaz CO/NO sur les graphènes fonctionnalisés sont généralement en accord avec les conclusions de la section 2. Le CO est donneur d'électron avec graphène+Pht-Co et graphène+Pot-Co et accepteur avec le graphène+Por-Fe. Les orbitales d du fer sont plus proches du niveau de Fermi ce qui conduit à un recouvrement  $\pi$  avec l'orbitale anti-liante de CO menant à la création d'une OM « liante » sous le niveau de Fermi, donc CO accepte des électrons. Le gaz NO est accepteur d'électron avec graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe et donneur d'électron avec graphène+Pht-Co.

## **5. Conclusion**

Les résultats de ce chapitre indiquent que les variations des niveaux de Fermi sont plus importantes après la fixation des gaz sur le graphène fonctionnalisé par rapport au SWNT(8,0) fonctionnalisé. Il semble donc préférable d'utiliser des dispositifs de détection de gaz à base de graphène pour améliorer la sensibilité. Enfin, concernant la sélectivité, le couple graphène+Por-Fe donne une diminution du niveau de Fermi maximale avec la fixation de NO et le couple graphène+Pht-Co une augmentation maximale après la fixation de CO. Ces variations mettent aussi en évidence le caractère donneur de CO et accepteur de NO. Il conviendra que ces résultats soient validés par les analyses expérimentales en cours.



## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour but d'étudier théoriquement le développement de nouveaux nano-hybrides, en s'intéressant aux phénomènes d'adsorption de molécules aromatiques sur la surface de nanotubes de carbone (SWNTs) et du graphène, et à l'effet de la fonctionnalisation de ces surfaces sur la capture des gaz.

Nous nous sommes focalisés en premier sur l'étude des propriétés des nanotubes de carbone et du graphène en tant que capteurs de gaz. Ces nanomatériaux se sont révélés être très sensibles, et donc particulièrement adaptés pour le développement de nouveaux capteurs de gaz, de par leur grand nombre de sites d'adsorption, leur conductivité électrique très élevée et leur faible bruit électrique. L'adsorption des molécules induit un changement significatif dans la conductivité électrique<sup>26,27</sup>.

Pour effectuer la fonctionnalisation non-covalente des SWNTs et du graphène et comprendre les phénomènes d'adsorption des molécules sur la surface des nanomatériaux, des méthodes basées sur la DFT ont été choisies. La modélisation de ces systèmes nécessite une bonne description des interactions intermoléculaires responsables de la physisorption des molécules sur la surface des nanomatériaux. Les interactions de van der Waals à longue portée ont donc été prises en compte avec la correction semi-empirique D3 de Grimme combinée à l'amortissement Becke-Johnson D3(BJ).

Le chapitre 3 a porté sur l'étude de la fonctionnalisation du graphène et des SWNT(5,5) et SWNT(8,0) par l'imidazole pour la détection du CO<sub>2</sub>, l'imidazole étant un prototype de taille réduite de molécule fonctionnalisante. La conductivité électrique a été étudiée pour chaque nanomatériau : le graphène est semi-métallique (semi-conducteur avec un gap nul en un point appelé point de Dirac), le SWNT(5,5) est métallique et le SWNT(8,0) est semi-conducteur avec une bande interdite. La méthode théorique PBE0-D3/pob-TZVP reproduit correctement la bande interdite du SWNT(8,0) soit 1.570 eV, en accord avec la valeur expérimentale de 1.598 eV<sup>181</sup>, elle a donc été adoptée pour étudier les systèmes à base de SWNT(8,0). La méthode PBE-D3/pob-TZVP a été choisie pour modéliser les systèmes à base de SWNT(5,5), et les deux méthodes ont été employées pour les systèmes du graphène pour des raisons de comparaison. Dans un premier lieu, l'interaction entre la molécule fonctionnalisante, l'imidazole, et le CO<sub>2</sub> a été étudiée et trois géométries stables ont été trouvées à savoir, deux structures formant une

interaction de type empilement  $\pi$  ( $\pi$ -stacking) et une structure formant une liaison hydrogène de type  $\sigma$ . Les résultats des énergies de liaisons de ces trois structures stables sont en accord avec des travaux antérieurs. Dans un second lieu, l'étude de la physisorption du  $\text{CO}_2$ , de l'imidazole et du complexe imidazole- $\text{CO}_2$  a été faite, en calculant les propriétés électroniques (énergies de liaison, énergie de la bande interdite, niveaux de Fermi, charges de Mulliken) afin de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption. L'effet de la fonctionnalisation par l'imidazole sur la stabilité chimique et le transfert de charge a également été étudié pour la capture du  $\text{CO}_2$ .

La comparaison des méthodes PBE-D3 et PBE0-D3 pour les systèmes contenant du graphène a montré que les résultats sont similaires. Trois géométries ont été trouvées pour l'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur le complexe graphène-imidazole, correspondantes aux trois structures stables de l'interaction du système imidazole- $\text{CO}_2$  isolé. Pour les nanotubes, une seule structure a été possible pour chacun, à cause des structures différentes des deux SWNTs (armchair et zigzag). Suite aux résultats du chapitre 3, il a été conclu que :

- L'adsorption de tous les systèmes moléculaires ( $\text{CO}_2$ , imidazole et imidazole- $\text{CO}_2$ ) sur les nanomatériaux carbonés induit un dopage de type p.
- La fonctionnalisation du SWNT(8,0) et du graphène par l'imidazole favorise la capture du  $\text{CO}_2$ , montrant que la fonctionnalisation est une bonne stratégie pour sa détection.
- La fonctionnalisation non-covalente par l'imidazole permet de préserver les propriétés électroniques des nanomatériaux en infectant que peu leurs propriétés électroniques.

Ces résultats encourageants ont permis de valider une méthodologie qui a été appliquée à des systèmes plus étendus dans le but de capter CO ou NO.

Le chapitre 4 présentait l'étude expérimentale effectuée par nos collaborateurs expérimentateurs sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone et du graphène par une porphyrine de cobalt (Por-Co). Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude sont à 90% semi-conducteurs selon les diagrammes de Katura. Les matériaux nano-hybrides des nanotubes de carbone et du graphène ont été préparés avec succès grâce à un processus simple et direct. La présence de Por-Co les matériaux nano-hybrides a été confirmée par les analyses EDS et XPS. La fonctionnalisation non covalente et le transfert de charge entre le graphène et la molécule physi-adsorbée ont été mis en évidence par la spectroscopie Raman et des mesures électriques. Les images MEB et MET ont montré les morphologies des matériaux nano-hybrides. L'application de ces nanomatériaux fonctionnalisés par Por-Co pour explorer leurs efficacités pour la capture CO et NO est en cours d'étude. Il était initialement prévu que je

participe pleinement à ces expérimentations, mais la situation sanitaire liée au COVID en a décidé autrement. J'ai, cependant, discuté les résultats expérimentaux de façon continue avec le Dr F. Bouanis et rédigé ce chapitre sous sa direction.

Le chapitre 5 traite de l'étude théorique de la fonctionnalisation du SWNT(8,0) et du graphène par une série de porphyrines/phtalocyanines pour la détection des gaz CO et NO.

Dans un premier temps, la structure électronique des complexes (Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl) comprenant des métaux de transition a été étudiée en utilisant la DFT (UPBE0-D3/6-31G\*\*) à l'aide du code GAUSSIAN. Le but est de déterminer la multiplicité de spin de l'état fondamental des molécules fonctionnalisantes avant leurs adsorptions sur la surface des nanomatériaux. Les interactions des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe avec les deux molécules NO et CO ont été inspectées théoriquement et les orbitales frontières ont été analysées afin de comprendre le mécanisme de fixation des gaz. Il a été trouvé que les molécules CO et NO interagissent avec Pht-Co, Por-Co et Por-Fe en se fixant au centre métallique (Me) via les atomes de carbone et d'azote, respectivement, en accord avec les travaux antérieurs. Les multiplicités de spin à l'état fondamental ont également été étudiées pour les systèmes molécule-gaz, montrant que des états singulets sont préférables énergétiquement pour Pht-Co+NO, Por-Co+NO et Por-Fe+CO et des états doublets pour Pht-Co+CO, Por-Co+CO et Por-Fe+NO. Il a été également montré que CO est donneur d'électrons avec Pht-Co et Por-Co au vu de l'emplacement de son orbitale LUMO très haute en énergie, tandis que dans le cas de sa fixation sur Por-Fe, CO a un caractère accepteur. Le gaz NO est accepteur d'électrons avec une HOMO partiellement occupée et une LUMO assez basse en énergie.

Dans un second temps, les molécules Pht-Co, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl ont été greffées de façon non covalente sur la surface du nanotube de carbone semi-conducteur SWNT(8,0) en montrant l'existence d'un transfert de charge associé à un dopage de type n, en accord avec les résultats expérimentaux concernant la fonctionnalisation par Por-Co (chapitre 4). Il a été montré que les orbitales d de la Por-Fe dans le complexe SWNT(8,0)+Por-Fe sont plus proches du niveau de Fermi par rapport aux autres systèmes (SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Pht-Co). L'adsorption des gaz CO/NO sur trois SWNT(8,0) fonctionnalisés (SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co et SWNT(8,0)+Por-Fe) a été étudiée et il a été montré que la molécule NO est acceptrice d'électrons et CO est donneuse sauf pour SWNT(8,0)+Por-Fe. La proximité des orbitales d de Por-Fe du niveau de Fermi dans SWNT(8,0)+Por-Fe provoque un recouvrement  $\pi$  avec l'orbitale anti-liante de CO. Ce recouvrement crée une OM « liante » sous le niveau de Fermi qui va accepter des électrons du système. Une étude comparative de l'adsorption des gaz

CO/NO sur le SWNT(8,0) nu puis fonctionnalisé a ensuite été effectuée. La fonctionnalisation non covalente du SWNT(8,0) améliore sa sensibilité pour la capture des gaz CO et NO. A travers l'analyse de transfert de charge, il est confirmé que le greffage non covalent du SWNT(8,0) permet d'augmenter le transfert de charge induit par la capture des gaz CO/NO. Enfin, la fonctionnalisation du graphène par une série de porphyrines/phthalocyanines pour la détection des gaz CO/NO a aussi été étudiée. La physisorption par Pht-Co et Pht-Fe conduit à un dopage de type p, ces molécules agissant comme des accepteurs d'électrons. En revanche, la physisorption des molécules Por-Co, Por-Fe et s-pht-Fe mène à un dopage de type n, en donnant des électrons au graphène. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux pour le système Por-Co. L'étude du greffage du graphène par Por-Co est présentée dans le chapitre 4. Les orbitales d des molécules fonctionnalisantes sont plus proches du niveau de Fermi que dans les cas où les mêmes molécules sont greffées sur le SWNT(8,0). L'étude des phénomènes d'adsorption des gaz CO et NO sur 3 graphènes fonctionnalisés (graphène+Pht-Co, graphène+Pht-Co et graphène+Por-Fe) a été effectuée, montrant que CO est donneur d'électrons avec graphène+Pht-Co et graphène+Por-Co et que NO est accepteur avec graphène+Por-Co et donneur avec graphène+Pht-Co. Le résultat pour la fixation de NO sur graphène+Pht-Co est différent de celui obtenu pour le système Pht-Co+NO isolé, ceci est expliqué par le fait que l'énergie de l'orbitale HOMO de NO se situe très légèrement au-dessus de  $E_f$ , de graphène+Pht-Co, provoquant ainsi un caractère donneur de NO. Les deux gaz CO et NO se comportent comme des accepteurs d'électrons sur la surface du graphène+Por-Fe.

En conclusion générale, ces travaux ont démontré que la fonctionnalisation non-covalente de nanomatériaux à base de graphène est une bonne stratégie pour améliorer leur sensibilité pour la détection de petites molécules de gaz. Selon la molécule de gaz qui doit être détectée, il conviendra de choisir le couple nanomatériau+molécule fonctionnalisante le plus performant. Le graphène+Por-Fe pour NO et le graphène+Pht-Co pour le gaz CO, car l'adsorption de ces gaz a induit à une variation importante du niveau de Fermi par rapport aux autres systèmes.

En perspective de cette thèse, au-delà de l'obtention de derniers résultats associés au chapitre 5, d'autres nanomatériaux tels que les dichalcogénures de métaux de transition tel que WS<sub>2</sub>, d'autres molécules fonctionnalisantes (triazole, ...) et d'autres gaz polluants (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>...) pourront également être étudiés.

L'étude théorique et expérimentale (sous la direction de Dr. Fatima Bouanis) de l'implication du greffage non-covalent du dichalcogénure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) par une porphyrine de cobalt (Por-Co) a été entreprise par Youssef Benrkia dans le cadre de son stage de Master 2 de mars à juillet 2021. Le but du projet est d'améliorer la sélectivité de capteurs de gaz à base de  $\text{MoS}_2$ . Tout d'abord,  $\text{MoS}_2$  a été synthétisé sur du Si/SiO<sub>2</sub> par dépôt chimique en phase vapeur, puis, la fonctionnalisation de  $\text{MoS}_2$  par une Por-Co a été étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement.

Lors des travaux expérimentaux,  $\text{MoS}_2$  a été caractérisé par différentes techniques spectroscopiques et microscopiques avant et après la fonctionnalisation par Por-Co. La présence du  $\text{MoS}_2$  a été confirmée, en indiquant qu'il s'agit d'un matériau monocouche. Ensuite, le greffage Por-Co a aussi été confirmé ainsi que sa nature non-covalente. En perspective, le type de dopage de  $\text{MoS}_2$  issu de la fonctionnalisation doit être obtenu par la spectroscopie Raman et ainsi que les caractéristiques électriques de ce nouveau nano-hybride.

Au niveau théorique, la structure du 1H- $\text{MoS}_2$  mono-feuillet trigonal prismatique a été reproduite en utilisant la DFT à l'aide du code CRYSTAL. Le 1H- $\text{MoS}_2$  étant semi-conducteur la fonctionnelle PBE0 a été utilisée avec l'inclusion de la correction de *dispersion* empirique de *Grimme*. Les atomes de soufre, de cobalt, de carbone, d'azote et d'hydrogène ont été décrits par les bases tout électron pob-TZVP, tandis que l'atome de molybdène a été décrit par le potentiel de cœur (ECP) et la base  $3s^2p^2d^1f$  pour les électrons de valence. Une supercellule de  $7 \times 7$  a été utilisée pour modéliser la configuration 1H- $\text{MoS}_2$  avec 49 atomes de Mo et  $2 \times 49$  atomes de S. La grille  $12 \times 12$  Monkhorst-Pack de points k a été utilisée pour représenter la zone de Brillouin, pour les optimisations de géométrie. La convergence SCF a été obtenue en utilisant LEVSHIFT 10 1 et FMIXING 20. Le seuil de convergence de l'énergie SCF a été fixé à  $10^{-7}$  (valeur par défaut). 1H- $\text{MoS}_2$  est semi-conducteur avec une bande interdite de 2.643 eV. Les géométries de 1H- $\text{MoS}_2$  et Por-Co optimisées sont présentées dans la figure 6.1.

Pour faciliter l'étude de la fonctionnalisation non covalente de la surface du 1H- $\text{MoS}_2$  par Por-Co, quatre sites d'adsorption sur le matériau ont été définis et la molécule a été approchée au-dessus de ces sites progressivement. Le point de géométrie le plus stable sera utilisé comme point de départ pour l'optimisation du complexe 1H- $\text{MoS}_2$ +Por-Co. Ces sites d'adsorption sont : (H) qui est le centre de l'anneau de l'hexagone, ( $T_S$ ) l'atome de S, ( $T_{Mo}$ ) l'atome de Mo, (B) la position de pont qui est le point médian de la liaison de Mo-S (voir la figure 6.2). Ces calculs sont en cours et aucun résultat n'est disponible actuellement.

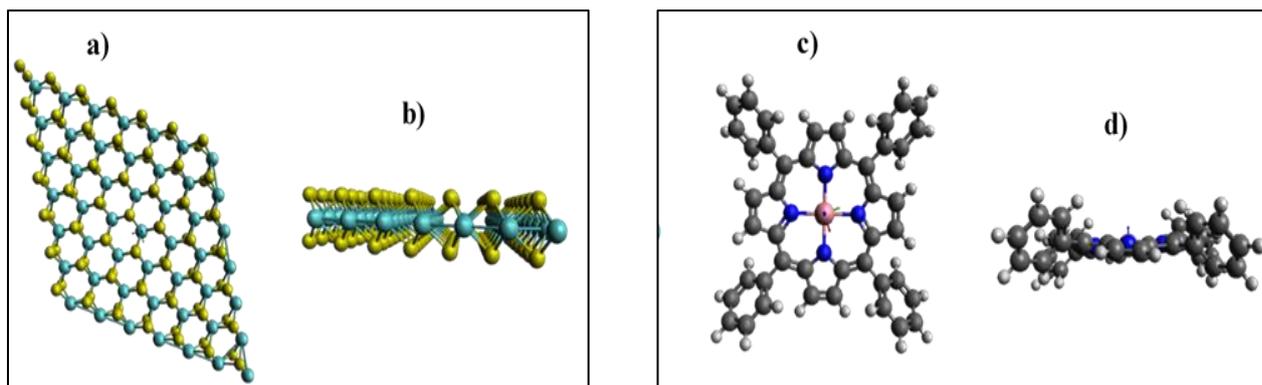


Figure 6.1 : géométries optimisées du matériau 1H-MoS<sub>2</sub> ( gauche) et la molécule Por-Co (droite): a) vue de dessus b) vue de profil.

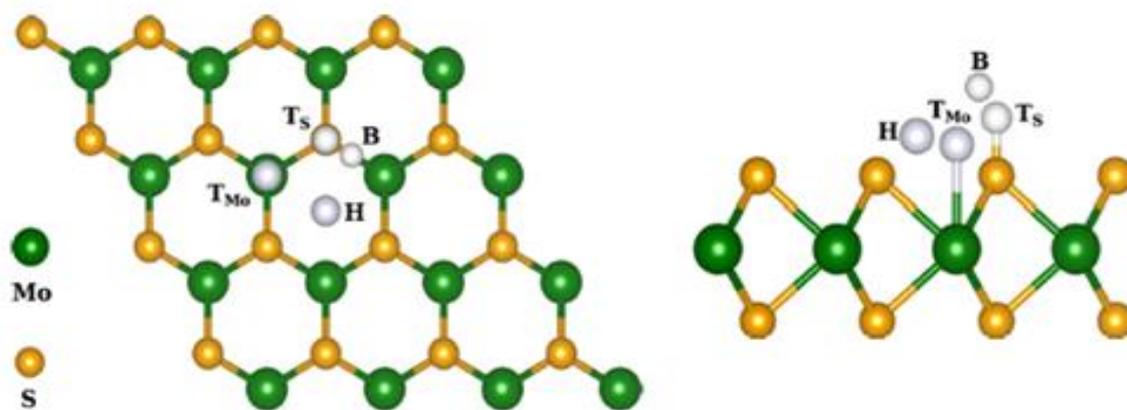


Figure 6.2 : quatre sites d'adsorption sur 1H-MoS<sub>2</sub>, H, T<sub>S</sub>, T<sub>Mo</sub> et B.



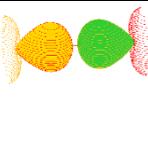
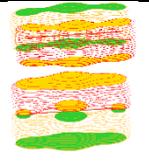
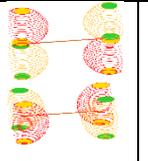
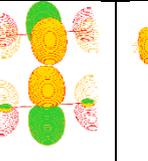
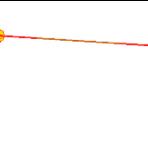
## A. Annexes

### 2.1A.1. Annexe 1

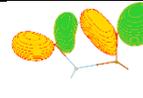
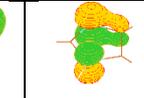
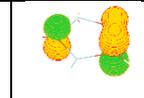
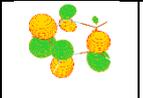
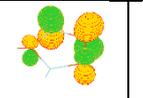
#### A.1.1. Les orbitales moléculaires pour les fragments dans leurs géométries d'équilibres

##### 1. Les orbitales moléculaires calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

#### Molécule de CO<sub>2</sub>

OM	HOMO-4	HOMO-2	HOMO	LUMO	LUMO+2	LUMO+3
E(eV)	-14.48	-14.41	-10.40	1.20	2.73	10.58
						

#### Molécule d'imidazole

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-12.07	-11.22	-7.89	-7.49	-6.41	1.11	2.28	2.38
								

**Complexe : imidazole-CO<sub>2</sub> (I)**

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-9.54	-9.51	-8.12	-7.80	-6.60	0.92	1.91	2.08
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-13.52	-13.50	-12.38	-12.32	-12.27	-11.44			

**Complexe : imidazole-CO<sub>2</sub> (II)**

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	HOMO+1	HOMO+2
E(eV)	-9.96	-9.95	-8.04	-7.63	-6.56	0.94	1.61	1.71
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-13.99	-13.94	-12.35	-12.26	-12.14	-11.35			

**2. Les orbitales moléculaires calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.**

**Molécule de CO<sub>2</sub>**

OM	-5	-3 Pi	-2	HOMO Pi	LUMO Pi	+2	+3
E(eV)	-13.41	-12.35	-12.25	-8.66	0.04	1.56	9.56

**Molécule d'imidazole**

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-10.31	-9.54	-6.59	-5.77	-5.30	0.11	1.15	1.36
	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5					
	-13.64	-10.50	-10.42					

**Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (I)**

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-7.80	-7.75	-6.79	-6.16	-5.48	-0.20	0.56	0.67
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-11.34	-11.32	-10.61	-10.59	-10.39	-9.75			

**Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (II)**

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-8.24	-8.22	-6.72	-5.92	-5.44	-0.06	0.45	0.54
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-11.91	-11.85	-10.62	-10.55	-10.37	-9.67			

### Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (III)

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-9.33	-9.33	-6.41	-5.62	-5.13	-0.61	-0.60	0.29
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-13.00	-12.97	-10.32	-10.23	-10.13	-9.39			

#### A.1.2. Les orbitales moléculaires pour les fragments dans leurs géométries dans sur la surface des nanomatériaux

1. Les orbitales des fragments moléculaires dans leurs géométries dans les complexes SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub> (80-I), SWNT(8,0)-imidazole (80-II) et SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> (80-III), calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

#### Molécule de CO<sub>2</sub>

OM	HOMO-4	HOMO-2	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2	LUMO+3
E(eV)	-14.49	-14.40	-10.40	1.18	1.19	2.73	10.58

#### Molécule d'imidazole

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-12.04	-11.23	-7.89	-7.47	-6.40	1.10	2.27	2.39

### Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (I)

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
	-9.54	-9.51	-8.13	-7.81	-6.60	0.91	1.88	2.07
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-13.51	-13.49	-12.40	-12.32	-12.25	-11.45			

2. Les orbitales des fragments moléculaires dans leurs géométries dans les complexes SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub> (55-I), SWNT(5,5)-imidazole (55-II) et SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> (55-III), calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

### Molécule de CO<sub>2</sub>

OM	HOMO-4	HOMO-2	HOMO	LUMO	LUMO+2	LUMO+3
E(eV)	-14.48	-14.40	-10.40	1.18	2.73	10.58

### Molécule d'imidazole

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-12.04	-11.23	-7.89	-7.47	-6.40	1.10	2.27	2.39

### Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (II)

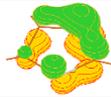
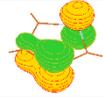
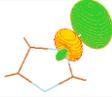
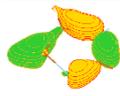
OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-9.92	-9.90	-8.04	-7.64	-6.56	0.92	1.64	1.76
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-13.94	-13.89	-12.35	-12.26	-12.15	-11.37			

3. Les orbitales des fragments moléculaires dans leurs géométries dans les complexes graphène-CO<sub>2</sub> (G-I), graphène-imidazole (G-II), graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-III), graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-IV) et graphène-imidazole-CO<sub>2</sub> (G-V) calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

### Molécule de CO<sub>2</sub>

OM	HOMO-5	HOMO-4	HOMO-2	HOMO	LUMO	LUMO+2
E(eV)	-13.50	-12.26	-12.21	-8.65	+0.23	+1.32

### Molécule d'imidazole

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-10.15	-9.53	-6.55	-5.81	-5.28	-0.02	+1.01	+1.28
								
-8	-7	-6	-5					
-14.25	-13.55	-10.47	-10.39					
								

### Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (I)

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-7.72	-7.67	-6.82	-6.18	-5.50	-0.25	+0.59	+0.71
								
HOMO-11	HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5		
-11.37	-11.27	-11.26	-10.66	-10.62	-10.40	-9.79		
								

### Imidazole-CO<sub>2</sub> (II)

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
E(eV)	-8.20	-8.18	-6.69	-5.96	-5.42	-0.19	+0.21	+0.32
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-11.79	-11.75	-10.58	-10.51	-10.25	-9.66			

### Complexe : Imidazole-CO<sub>2</sub> (III)

OM	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	LUMO+2
	-9.33	-9.31	-6.38	-5.65	-5.13	-0.95	-0.89	0.16
HOMO-10	HOMO-9	HOMO-8	HOMO-7	HOMO-6	HOMO-5			
-12.88	-12.87	-10.32	-10.22	-10.01	-9.41			

## 2.2 A.2. Annexe 2

### **Le microscope électronique à balayage (MEB) :**

Il est utilisé pour observer la topologie des surfaces solides, en apportant des informations sur la structure et la texture de l'échantillon. Le MEB utilise un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie, pour générer une variété de signaux à la surface de l'échantillon, qui sont le résultat des interactions électrons-échantillon. Le MEB contient un capteur qui permet de récolter les interactions électrons-matière donc les électrons et les photons émis, en fonction de la profondeur d'où ils s'échappent et aussi de leur nature. Ils seraient porteurs d'informations sur la composition, la topographie et la morphologie de l'échantillons. Les électrons secondaires sont responsables des informations topographiques de la surface et ils sont éjectés de la bande de valence des atomes, lorsque les électrons frappent l'échantillon.

Les photons sont également générés lors de l'interaction électron-matière et ils comprennent les rayons X caractéristiques. Ils sont générés lorsque les électrons de cœur interagissent les électrons incidents à haute énergie et sont excités par les orbitales de la couche externe, créant des lacunes dans les couches internes. La relaxation des électrons des couches externes pour remplir ces lacunes de la couche interne provoque la production de rayons X en fonction des éléments présents dans l'échantillon. Toute l'énergie créée via l'excitation ne quitte pas l'échantillon, mais une partie est absorbée à l'intérieur ou élimine un électron de la couche externe (appelé électrons Auger). Les rayons X et les électrons Auger transportent des informations sur la composition où la première technique est plus une technique de masse et la seconde est sensible à la surface. La technique pour effectuer l'analyse aux rayons X est appelée spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS/EDX) permettant de donner des informations sur la composition des éléments chimiques se trouvant dans l'échantillon. L'EDX est une analyse quantitative ou qualitative, mais elle n'est pas fiable pour les éléments lourds. Dans ces travaux, les images MEB ont été réalisées sur un microscope électronique HITACHI S 4800. Afin d'étudier l'état chimique des nanotubes et du graphène fonctionnalisés, des analyses de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) (Thermo Ultra Dry) ont été effectuées.

### **La microscopie électronique en transmission (MET) :**

C'est un autre type de microscope électronique qui est utilisé pour les échantillons solides, permettant une analyse de sa morphologique, structurale et chimique. Il repose sur la détection des électrons ayant traversés l'échantillon et aussi tous les signaux de l'interaction électrons-échantillons, ce qui permet d'avoir des informations sur les propriétés de l'échantillon.

Le MET peut fonctionner selon deux modes, à savoir le MET conventionnel et le MET à balayage (STEM). Ces deux techniques diffèrent principalement par la manière dont elles interagissent avec l'échantillon. Le STEM a été initialement développé à peu près en même temps que le MET, mais son évolution a été beaucoup plus lente jusqu'à ce que les travaux de Crewe<sup>333</sup> montrent son potentiel. Il fonctionne de manière ressemblante au MEB, déployant un faisceau d'électrons très finement focalisé. Certains de ces signaux comprennent : les électrons secondaires, les électrons du faisceau diffusé. Les rayons X caractérisent la perte d'énergie des électrons.

Les analyses par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique Thermo Fisher Titan-Themis fonctionnant à 80 et 300 kV (par le Dr. Fatima Bouanis). Pour les observations des nanomatériaux carbonés (avant et après fonctionnalisation), une tension de fonctionnement de 80 kV a été utilisée afin d'éviter tout endommagement lié au faisceau. Avant les observations MET, une étape préliminaire a été primordiale, consistant à transférer les SWNTs et le graphène de la surface du substrat sur des grilles MET en cuivre Cu-mesh. Cela a été fait en utilisant une méthode de transfert de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)<sup>334</sup>. Pour protéger ces nanomatériaux et faciliter leur transfert, le PMMA a été déposé par centrifugation sur les nanomatériaux-Si/SiO<sub>2</sub> à 3000 rpm pendant 40 s, suivi d'un séchage à 100°C pendant 5 min. Ensuite, le substrat Si/SiO<sub>2</sub> a été gravé dans NaOH (1 mol/l) pendant 1h. Les nanomatériaux/PMMA ont été déposés sur la grille du MET. Les grilles MET ont été séchées par la suite à 100°C pendant 24h, puis le PMMA a été dissous dans de l'acétone. Pour la fonctionnalisation par la molécule Co-Por, cette dernière a été déposée par évaporation d'une goutte de 10 µL d'une solution Co-Por dans du DCM directement sur la surface des nanomatériaux suivi d'un processus de lavage DCM complet, dans le but d'éliminer les molécules non adsorbées. Des analyses élémentaires par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) à résolution nanométrique des nanomatériaux fonctionnalisés ont été réalisées par un microscope électronique Titan-Themis MET/STEM de 200 kV équipé d'un correcteur de sonde Cs et d'un détecteur Chemistem Super-X. Ces deux accessoires permettent une cartographie chimique des éléments légers et lourds avec une résolution spatiale de l'ordre du picomètre<sup>335</sup>.

### **La spectroscopie Raman :**

C'est une méthode de caractérisation non destructive et elle ne nécessite pas une préparation de l'échantillon. La caractérisation est effectuée à température ambiante, le fonctionnement des systèmes Raman modernes est assez simple et les mesures peuvent être raisonnablement rapides

tandis que de nombreuses informations peuvent être extraites des spectres acquis. Cette technique permet l'identification des défauts, du dopage, de la forme et de la taille des nanomatériaux <sup>262</sup>. La spectroscopie Raman a joué un rôle important dans l'étude de la dynamique du réseau et les caractéristiques vibrationnelles des carbones hybridés  $sp^2$  <sup>336</sup>. Notamment, leur conductivité a été étudiée à partir des bandes Raman <sup>337</sup>.

Les nanotubes de carbone et le graphène ont fait l'objet de nombreuses études de leurs propriétés et de leurs structures par les techniques de diffusion Raman <sup>338, 339, 340</sup>. Plusieurs autres phénomènes tels que, le rapport d'hybridation  $sp^2$ - $sp^3$  dans le réseau en nid d'abeille par dopage chimique ou défauts, l'écart d'énergie optique, le nombre de couches de graphène, le diamètre des nanotubes et leur chiralité, leur courbure et leur comportement métallique ou semi-conducteur ont été étudiés et une compréhension approfondie a été acquise par le phénomène de diffusion Raman <sup>341 342</sup>. Dans les travaux de Ferrari et al <sup>343</sup>, il a été démontré que la structure électronique du graphène peut être enregistrée de manière unique dans le spectre Raman. Étant donné que cette méthode permet une identification non destructive à haut débit des couches de graphène, elle semble être la meilleure façon d'aborder le problème de la caractérisation du graphène. Par conséquent, la spectroscopie Raman a été largement utilisée pour révéler le nombre de couches de graphène empilées et distinguer le dopage de type n et p du graphène résultant des décalages de bande <sup>270</sup>.

Les spectres Raman des nanotubes de carbone sont importants pour l'étude du diamètre et des angles chiraux dans les SWNTs à simple paroi <sup>263, 264</sup>, car le mode de respiration radiale (RBM) est très sensible au diamètre et à la structure du nanotube résultant des indices chiraux (n, m).

### **Spectroscopie des photo-électrons induits par rayons X (XPS) :**

Le principe de la spectroscopie des photo-électrons induit par rayons X (XPS) est d'irradier un échantillon avec un rayonnement très énergétique dans la gamme des rayons X. Un électron est retiré de l'atome par absorption du photon, il migre à la surface du matériau. L'électron est focalisé vers un détecteur qui va analyser son énergie cinétique. L'énergie de liaison de l'électron est donc déduite à partir de son énergie cinétique et l'énergie du photon X incident. Les analyses XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Thermo scientifique K-Alpha (Royaume-Uni). Ce spectromètre est équipé d'une source de rayons X monochromatique  $Al - k_\alpha$  micro-focalisée ( $h\nu = 1486,6$  eV). Les analyses ont été effectuées via un mode lentille électromagnétique permettant l'analyse des petites zones avec une sensibilité accrue et un mode d'énergie constante de l'analyseur. L'échelle d'énergie de liaison a été initialement calibrée en utilisant les positions des pics Ag  $3d_{5/2}$  (368,2 eV), Cu  $2p_{3/2}$  (932,7 eV) et Au  $4f_{7/2}$  (84 eV). De

plus, l'énergie de liaison des hydrocarbures C 1s (285,0 eV) a été utilisée comme référence interne pour l'étalonnage.

### 2.3 A.3. Annexe 3

#### Description de la base p-6-31G\*\* au format CRYSTAL.

##### 6 8

0 0 6 2.0 1.0

13575.349682 0.00022245814352

2035.2333680 0.00172327382520

463.22562359 0.00892557153140

131.20019598 0.03572798450200

42.853015891 0.11076259931000

15.584185766 0.24295627626000

0 0 2 2.0 1.0

6.2067138508 0.41440263448000

2.5764896527 0.23744968655000

0 0 1 0.0 1.0

0.4941102000 1.0000000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.1644071000 1.0000000000000000

0 2 4 2.0 1.0

34.697232244 0.00533336578050

7.9582622826 0.03586410909200

2.3780826883 0.14215873329000

0.8143320818 0.34270471845000

0 2 1 0.0 1.0

0.5662417100 1.0000000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.2673545000 1.0000000000000000

0 3 1 0.0 1.0

0.8791584200 1.0000000000000000

##### 106 4

0 0 6 2.0 1.0

.3047524880D+04 .1834737130D-02

.4573695180D+03 .1403732280D-01

.1039486850D+03 .6884262220D-01

.2921015530D+02 .2321844430D+00  
.9286662960D+01 .4679413480D+00  
.3163926960D+01 .3623119850D+00

0 1 3 4.0 1.0

.7868272350D+01 -.1193324200D+00 .6899906660D-01  
.1881288540D+01 -.1608541520D+00 .3164239610D+00  
.5442492580D+00 .1143456440D+01 .7443082910D+00

0 1 1 0.0 1.0

.1687144782D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01

0 3 1 0.0 1.0

.8000000000D+00 .1000000000D+01

#### 7 4

0 0 6 2. 1.

0.417351E+04 0.183477D-02  
0.627458E+03 0.139946D-01  
0.142902E+03 0.685866D-01  
0.402343E+02 0.232241E+00  
0.128202E+02 0.469070E+00  
0.439044E+01 0.360455E+00

0 1 3 5. 1.

0.116264E+02 -.114961E+00 0.675797D-01  
0.271628E+01 -.169117E+00 0.323907E+00  
0.772218E+00 0.114585E+01 0.740895E+00

0 1 1 0. 1.

0.212031E+00 0.100000E+01 0.100000E+01

0 3 1 0. 1.

0.800000E+00 0.100000E+01

#### 8 4

0 0 6 2.0 1.0

.5484671660D+04 .1831074430D-02  
.8252349460D+03 .1395017220D-01  
.1880469580D+03 .6844507810D-01  
.5296450000D+02 .2327143360D+00  
.1689757040D+02 .4701928980D+00

.5799635340D+01 .3585208530D+00

0 1 3 6.0 1.0

.1553961625D+02 -.1107775490D+00 .7087426820D-01

.3599933586D+01 -.1480262620D+00 .3397528390D+00

.1013761750D+01 .1130767010D+01 .7271585770D+00

0 1 1 0.0 1.0

.2700058226D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01

0 3 1 0.0 1.0

.8000000000D+00 .1000000000D+01

**1 3**

0 0 3 1.0 1.0

.1873113696D+02 .3349460434D-01

.2825394365D+01 .2347269535D+00

.6401216923D+00 .8137573262D+00

0 0 1 0.0 1.0

.1612777588D+00 .1000000000D+01

0 2 1 0.0 1.0

.1100000000D+01 .1000000000D+01

**27 8**

0 0 6 2.0 1.0

0.6614899000D+05	0.1759787106D-02
0.9933077000D+04	0.1348162081D-01
0.2262816000D+04	0.6649342399D-01
0.6379154000D+03	0.2307939139D+00
0.2044122000D+03	0.4792919288D+00
0.6982538000D+02	0.3514097211D+00

0 1 6 8.0 1.0

0.5452355000D+02	-0.3993003860D-02	-0.7290771623D-02
0.1829783000D+02	0.7409662740D-01	-0.2926026849D-01
0.7867348000D+01	0.2541999911D+00	0.6564149661D-01
0.3340534000D+01	-0.2921656898D+00	0.4000651793D+00
0.1393756000D+01	-0.7318702744D+00	0.4950235744D+00
0.5513260000D+00	-0.2040783929D+00	0.1758239909D+00

0 1 6 8.0 1.0

0.1378841000D+04	0.2376276103D-02	0.3971488140D-02
0.3282694000D+03	0.3167450137D-01	0.3108174109D-01
0.1060946000D+03	0.1262888054D+00	0.1357439048D+00
0.3983275000D+02	-0.2584552112D-01	0.3476827122D+00
0.1618622000D+02	-0.6183491267D+00	0.4626340163D+00
0.6667788000D+01	-0.4567008197D+00	0.2051632072D+00
0 1 3 8.0 1.0		
0.2151947000D+01	0.5379840456D-01	-0.2165495935D+00
0.8110630000D+00	0.2759969695D+00	0.1240487963D+00
0.1210170000D+00	-0.1129691466D+01	0.9724063708D+00
0 1 1 1.0 1.0		
0.4303700000D-01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
0 3 3 0.0 1.0		
0.2559306000D+02	0.9004748403D-01	
0.6800990000D+01	0.3931703176D+00	
0.2051647000D+01	0.6976844312D+00	
0 3 1 0.0 1.0		
0.5556710000D+00	1.0000000	
0 4 1 0.0 1.0		
0.8000000000D+00	1.0000000	
<b>26 8</b>		
0 0 6 2.0 1.0		
0.6113262000D+05	0.1766110976D-02	
0.9179342000D+04	0.1353037982D-01	
0.2090857000D+04	0.6673127910D-01	
0.5892479000D+03	0.2314822969D+00	
0.1887543000D+03	0.4797057935D+00	
0.6444629000D+02	0.3501975953D+00	
0 1 6 8.0 1.0		
0.1259980000D+04	0.2438014027D-02	0.4028018665D-02
0.2998761000D+03	0.3224048035D-01	0.3144646739D-01
0.9684917000D+02	0.1265724014D+00	0.1368316886D+00
0.3631020000D+02	-0.3139902035D-01	0.3487235710D+00
0.1472996000D+02	-0.6207593068D+00	0.4617930616D+00

0.6066075000D+01	-0.4502914050D+00	0.2043057830D+00
0 1 6 8.0 1.0		
0.5043485000D+02	-0.3873255984D-02	-0.7017127880D-02
0.1683929000D+02	0.7196597971D-01	-0.2877659951D-01
0.7192086000D+01	0.2556590990D+00	0.6181382895D-01
0.3053420000D+01	-0.2882836988D+00	0.3954945933D+00
0.1273643000D+01	-0.7342821970D+00	0.4989058915D+00
0.5040910000D+00	-0.2049352992D+00	0.1791250969D+00
0 1 3 7.0 1.0		
0.1950316000D+01	0.5694869031D-01	-0.4593796163D+00
0.7367210000D+00	0.2882915015D+00	0.2852139102D+00
0.1141770000D+00	-0.1138159006D+01	0.9076485323D+00
0 1 1 1.0 1.0		
0.4114800000D-01	0.1000000000D+01	0.1000000000D+01
0 3 3 0.0 1.0		
0.2314994000D+02	0.8876935479D-01	
0.6122368000D+01	0.3896319210D+00	
0.1846601000D+01	0.7014816379D+00	
0 3 1 0.0 1.0		
0.5043610000D+00	1.0000000	
0 4 1 0.0 1.0		
0.8000000000D+00	1.0000000	

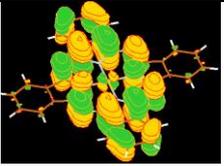
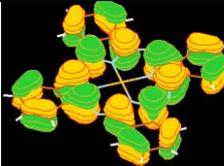
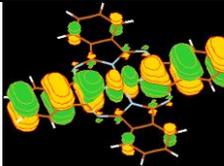
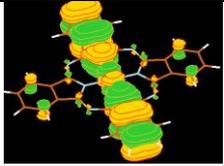
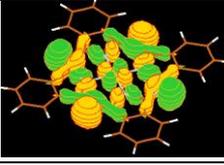
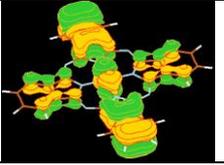
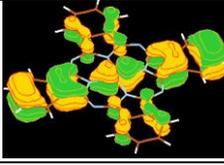
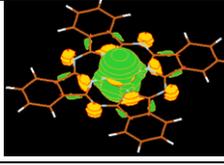
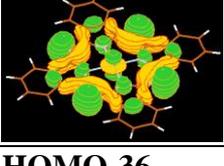
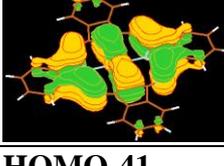
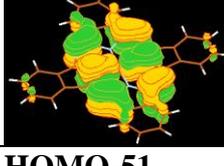
### 99 0

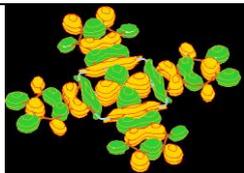
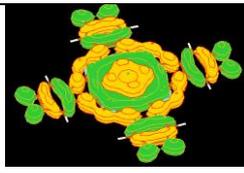
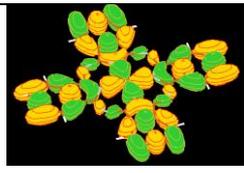
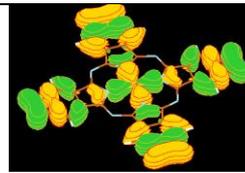
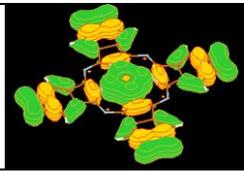
**Représentation de chaque atome :** C (dans le graphène) :6, C (dans les systèmes moléculaires) : 106, Co : 27, Fe : 26, N :7, O :8, H :1.

## 2.4 A.4. Annexe 4

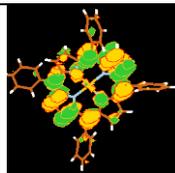
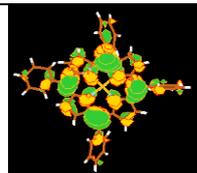
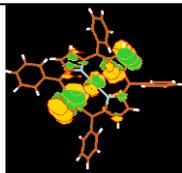
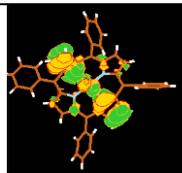
Les géométries optimisées sont calculées à l'aide de la méthode PBE0-D3/6-31G\*\*

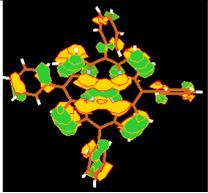
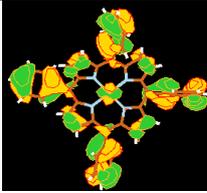
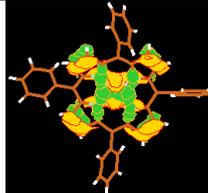
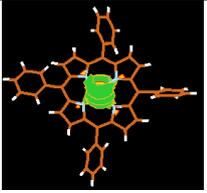
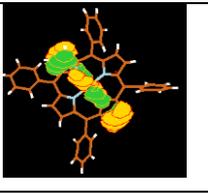
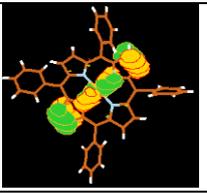
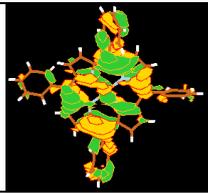
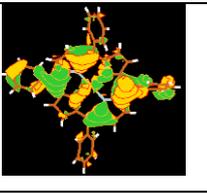
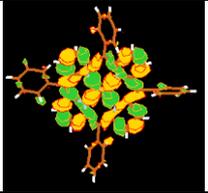
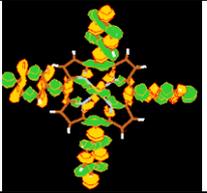
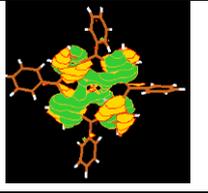
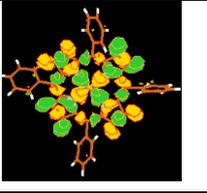
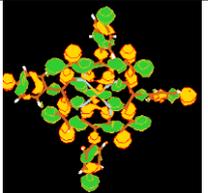
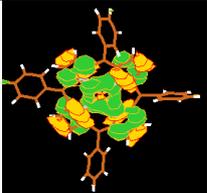
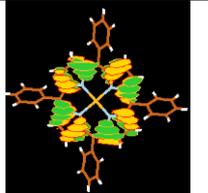
## Pht-Co :

Orbitale	LUMO	HOMO (n° 146)	HOMO-1	HOMO-2
E en u.a	-0.09760	-0.18795	-0.24467	-0.24468
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz	-0.13134		0.428	0.428
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
				
	<b>HOMO-7</b>	<b>HOMO-13</b>	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>
E en u.a	-0.26799	-0.29698	-0.29699	-0.31050
Coef $dz^2$				0.641
Coef dxz, dyz		0.494	0.494	
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.346			
				
	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-17</b>	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>
E en u.a	-0.31763	-0.32417	-0.34555	-0.34556
Coef $dz^2$		0.192		
Coef dxz, dyz			0.263	0.263
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.620			
				
	<b>HOMO-34</b>	<b>HOMO-36</b>	<b>HOMO-41</b>	<b>HOMO-51</b>
E en u.a	-0.38898	-0.42754	-0.44154	-0.48306
Coef $dz^2$		0.181		
Coef dxz, dyz				

Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.253		0.132	-0.111
				
	<b>HOMO-55</b>			
E en u.a	-0.49830			
Coef $dz^2$	-0.110			
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
				

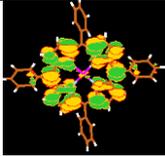
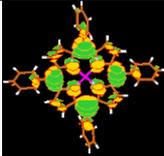
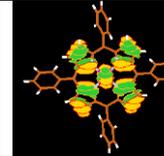
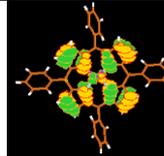
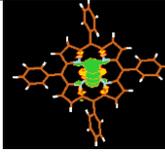
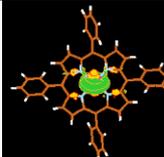
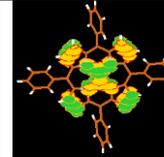
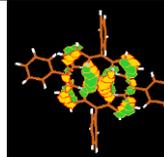
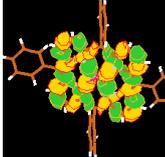
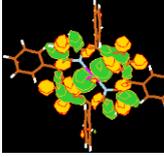
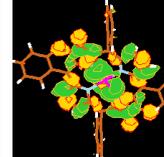
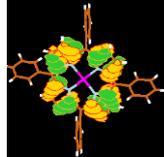
### Por-Co :

Orbitale	LUMO	HOMO (n° 174)	HOMO-2	HOMO-3
E en u.a	-0.07363	-0.19050	-0.22432	-0.22433
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz	-0.11161		0.499	0.499
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
				
	<b>HOMO-8</b>	<b>HOMO-13</b>	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>
E en u.a	-0.26264	-0.26818	-0.27717	-0.28194
Coef $dz^2$				0.668
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.349	0.151	0.103 0.564	

				
	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-17</b>	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>
E en u.a	-0.28614	-0.28617	-0.28948	-0.28955
Coef dz <sup>2</sup>				
Coef dxz, dyz	0.438	0.438	0.199	0.198
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
				
	<b>HOMO-23</b>	<b>HOMO-24</b>	<b>HOMO-39</b>	<b>HOMO-40</b>
E en u.a	-0.34742	-0.34899	-0.39348	-0.39652
Coef dz <sup>2</sup>			0.128	
Coef dxz, dyz				
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy	0.225	0.110		0.165
				
	<b>HOMO-41</b>	<b>HOMO-42</b>	<b>HOMO-1</b>	
E en u.a	-0.40364	-0.40576	-0.195650	
Coef dz <sup>2</sup>		-0.153		
Coef dxz, dyz				
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy	0.095			
				

**Por-Fe :**

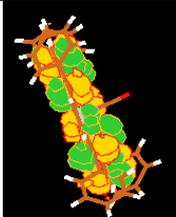
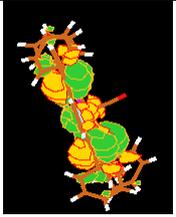
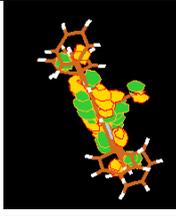
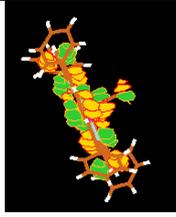
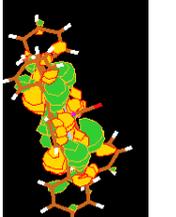
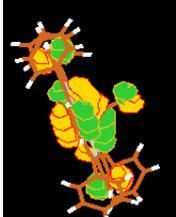
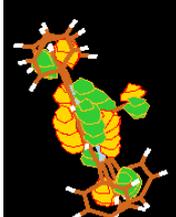
<b>Orbitale</b>	<b>LUMO</b>	<b>HOMO (n° 174)</b>	<b>HOMO-2</b>	<b>HOMO-3</b>
-----------------	-------------	----------------------	---------------	---------------

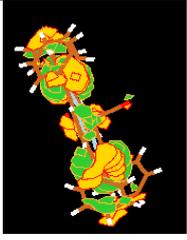
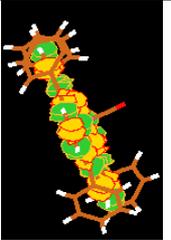
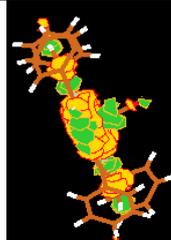
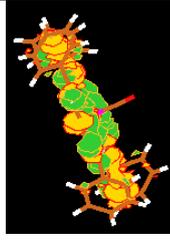
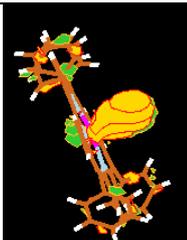
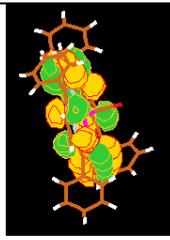
E en u.a	-0.07487	-0.19155	-0.21887	-0.23649
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz			0.465 -0.265	0.181 0.319
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
				
	<b>HOMO-6</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-19</b>
E en u.a	-0.25448	-0.27726	-0.28283	-0.30792
Coef $dz^2$		0.487		
Coef dxz, dyz			0.377 -0.216	0.301 0.525
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.260 -0.438	-0.240 0.405		
				
	<b>HOMO-23</b>	<b>HOMO-39</b>	<b>HOMO-40</b>	<b>HOMO-1</b>
E en u.a	-0.34651	-0.39622	-0.39639	-0.196590
Coef $dz^2$		-0.129	-0.140	
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.202 0.120			
				

**Molécule-gaz :**

**Por-Fe+CO :**

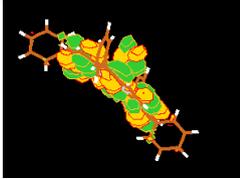
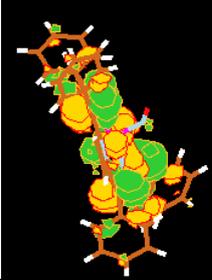
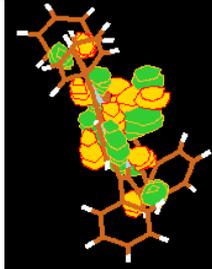
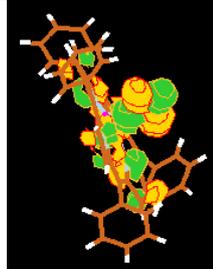
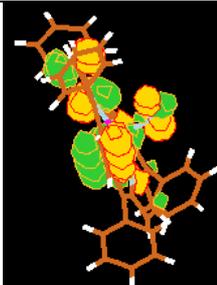
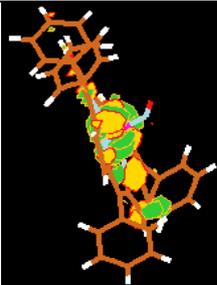
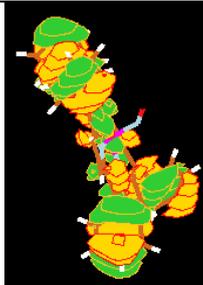
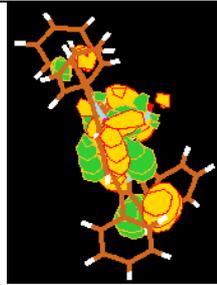
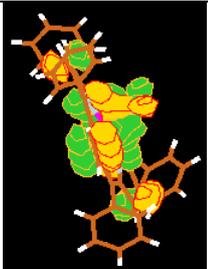
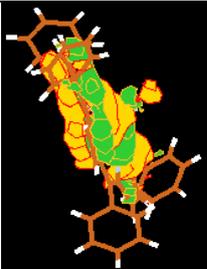
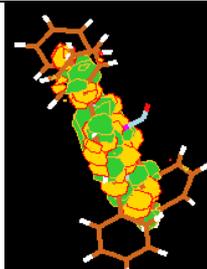
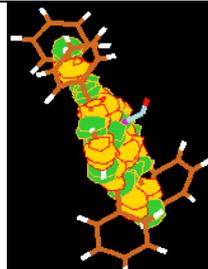
Orbitale	LUMO	HOMO (n° 180)	HOMO-2	HOMO-3
E en u.a	-0.07491	-0.19560	-0.22167	-0.22193
Coef $dz^2$		0.10144		
Coef dxz, dyz			0.39593 -0.28087	0.27852 0.39361

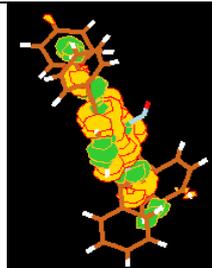
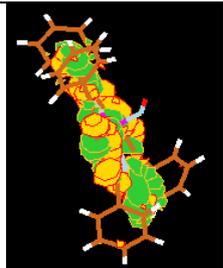
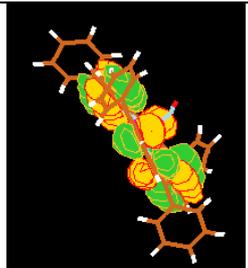
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
s, pz (CO)				
px, py (CO)			0.09487	0.09210
				
	<b>HOMO-4</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-17</b>
E en u.a	-0.23894	-0.28481	-0.28544	-0.28928
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz		0.28462 -0.25803	0.25449 0.28316	-0.09623
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	-0.09143 0.68700			
s, pz (CO)				
px, py (CO)		0.08078	0.07837	
				
	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-22</b>	<b>HOMO-37</b>	<b>HOMO-39</b>
E en u.a	-0.29021	-0.34351	-0.38785	-0.39566
Coef $dz^2$			0.19490	
Coef dxz, dyz	-0.10435			
Coef $dx^2-y^2$ , dxy		0.22127		-0.10908
s, pz (CO)			-0.12379 0.14071	
px, py (CO)	-0.01622			

				
	<b>HOMO-57</b>	<b>HOMO-58</b>	<b>HOMO-59</b>	<b>HOMO-1</b>
E en u.a	-0.45483	-0.45539	-0.45678	-0.198130
Coef dz <sup>2</sup>			-0.13140	
Coef dxz, dyz	0.09764	0.09806		
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
s, pz (CO)			0.35534 pz (c) -0.17385 s (c) -0.31688 pz (o) -0.16169 s (o)	
px, py (CO)	0.31063 0.46509	0.30515 0.45449		
				

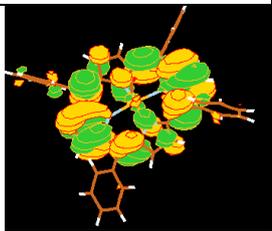
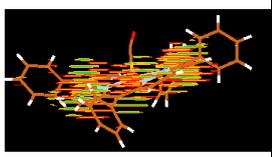
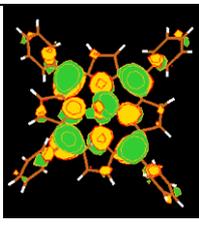
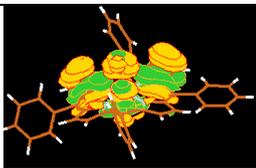
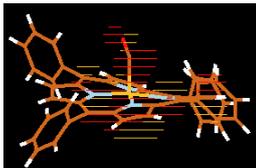
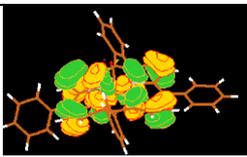
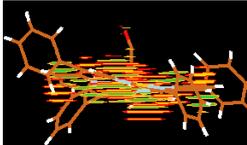
### Por-Fe+NO :

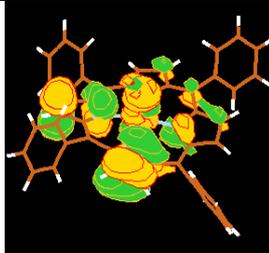
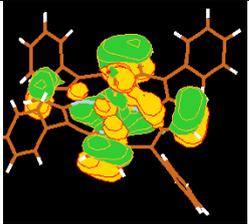
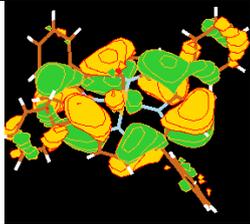
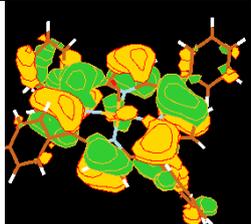
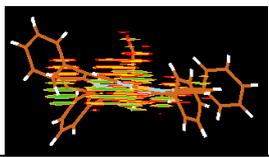
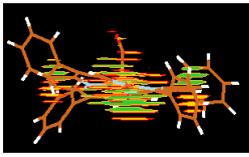
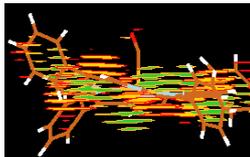
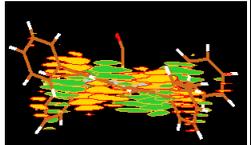
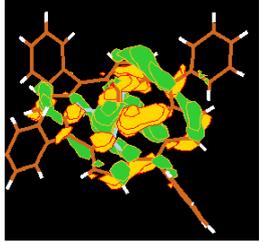
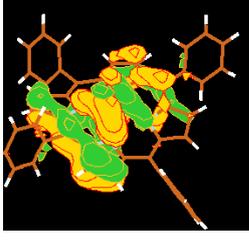
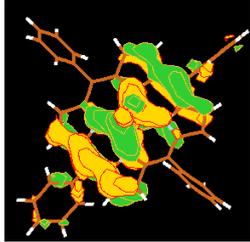
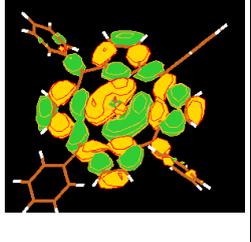
Orbitale	LUMO	HOMO (n° 181)	HOMO-2	HOMO-3
E en u.a	-0.07715	-0.19278	-0.21706	-0.22856
Coef dz <sup>2</sup>				0.17011
Coef dxz, dyz			0.32973 0.29949	0.11253 -0.12568
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
s, pz (CO)				
px, py (CO)	0.19662 0.16856 -0.15170 -0.13091		0.15340 0.13710	0.19790 -0.22232

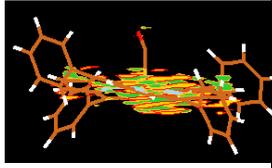
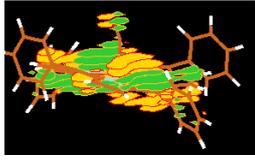
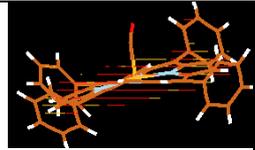
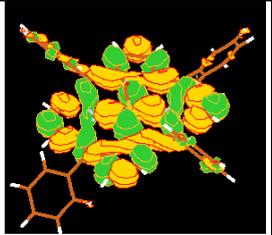
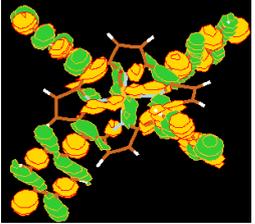
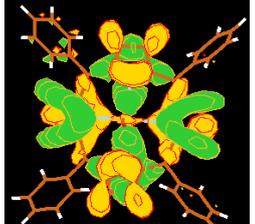
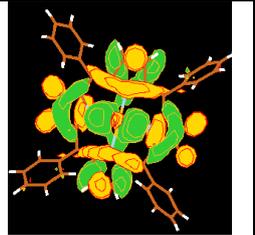
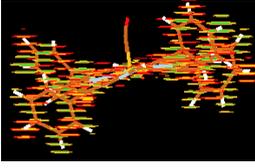
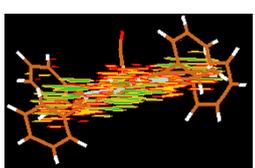
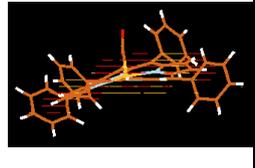
				
<b>Orbitale</b>	<b>HOMO-4</b>	<b>HOMO-6</b>	<b>HOMO-7</b>	<b>HOMO-15</b>
E en u.a	-0.24059	-0.25334	-0.25425	-0.27077
Coef dz <sup>2</sup>	0.31760			
Coef dxz, dyz	-0.19516 0.21660			
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy		0.64010	0.12278	0.20640
s, pz (CO)				
px, py (CO)	-0.10918			
				
	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-19</b>	<b>HOMO-22</b>	<b>HOMO-23</b>
E en u.a	-0.27773	-0.29251	-0.33227	-0.34464
Coef dz <sup>2</sup>		0.22055		
Coef dxz, dyz	0.23687 0.21026	-0.26471 0.29578	-0.12393 0.14280	
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				0.23752
s, pz (CO)		-0.16406		
px, py (CO)	-0.13707			
				
	<b>HOMO-39</b>	<b>HOMO-40</b>	<b>HOMO-1</b>	
E en u.a	-0.39443	-0.39526	-0.198370	

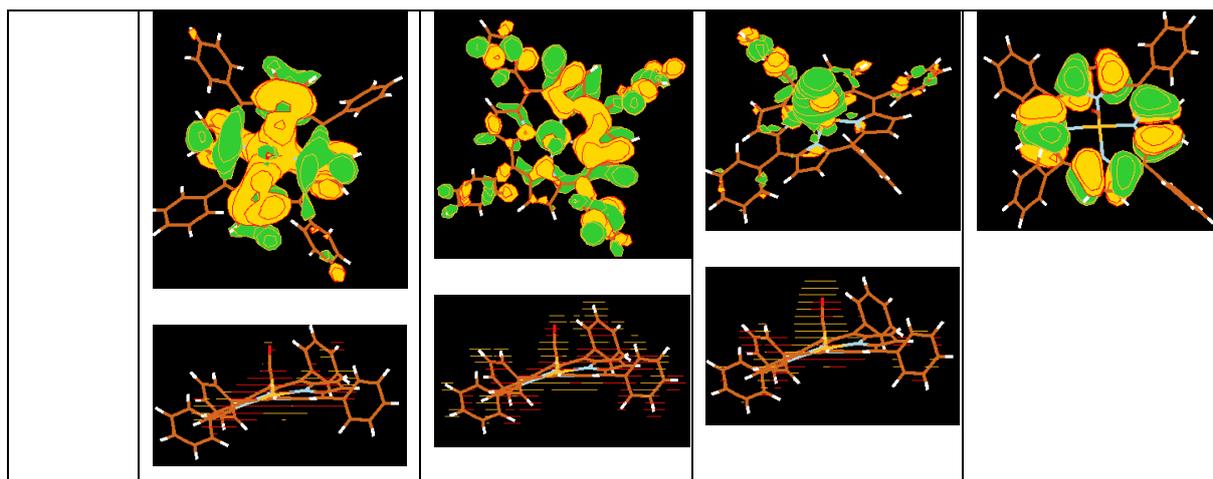
Coef $dz^2$	0.16040			
Coef $dxz, dyz$				
Coef $dx^2-y^2, dxy$		0.10008		
s, pz (CO)				
px, py (CO)				
				

**Por-Co+CO :**

Orbital e	LUMO	HOMO (n° 181)	HOMO-2	HOMO-3
E en u.a	-0.07550	-0.18563	-0.22850	-0.23191
Coef $dz^2$		-0.18819	0.38968	
Coef $dxz, dyz$	0.10385		-0.25466 -0.10549	-0.18893 0.39261
Coef $dx^2-y^2, dxy$				
s, pz (CO)		0.12668	-0.10595	
px, py (CO)			-0.11524	
	 	 	 	 

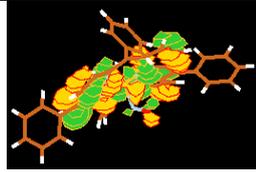
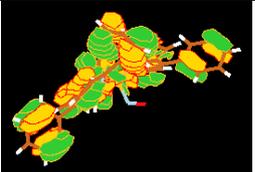
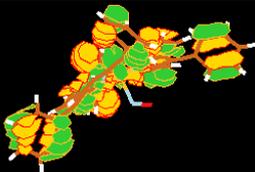
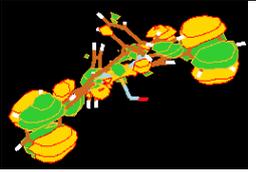
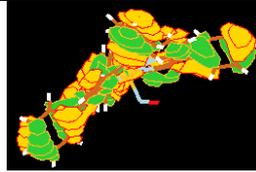
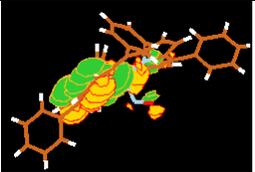
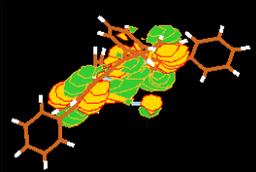
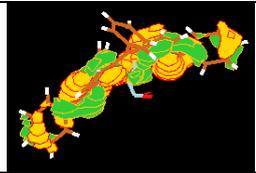
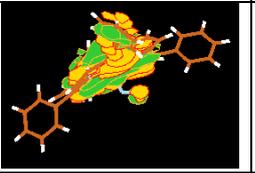
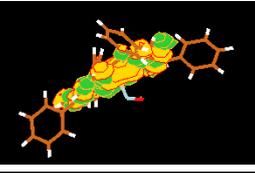
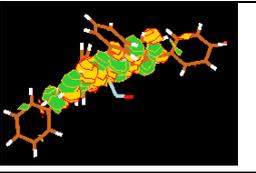
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-4</b>	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>
E en u.a	-0.23519	-0.27342	-0.28806	-0.28846
Coef $dz^2$	0.28154	0.27598		
Coef dxz, dyz	0.30125 0.16006		0.13330	0.12476
Coef $dx^2-y^2$ , dxy		-0.17046 -0.26732		
s, pz (CO)	-0.17864			
px, py (CO)				
				
				
	<b>HOMO-17</b>	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>	<b>HOMO-32</b>
E en u.a	-0.28990	-0.29288	-0.29484	-0.33007
Coef $dz^2$	0.09535	0.11101		
Coef dxz, dyz	-0.10539	0.35843 0.31203	-0.29049 0.38549	0.13003
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.31294 0.50264			
s, pz (CO)		-0.09804		
px, py (CO)		0.08252	0.06349 -0.09096	
				

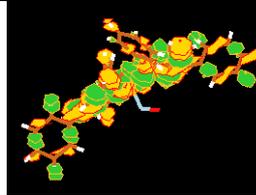
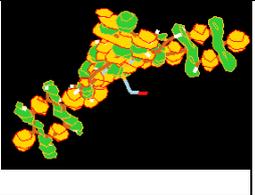
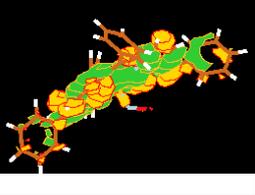
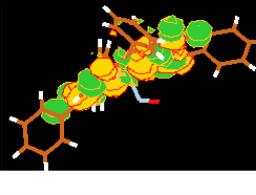
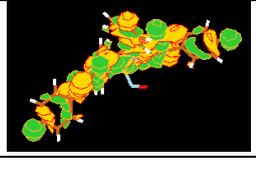
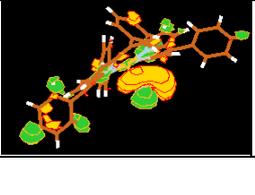
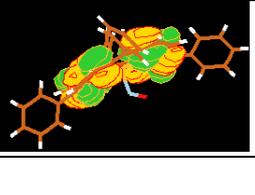
				
	<b>HOMO-33</b>	<b>HOMO-34</b>	<b>HOMO-49</b>	<b>HOMO-50</b>
E en u.a	-0.34863	-0.34933	-0.39566	-0.39957
Coef $dz^2$				-0.18577
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.19802 -0.14491	0.09873 0.09697	0.09810	-0.09389
s, pz (CO)				
px, py (CO)				
				
				
	<b>HOMO-51</b>	<b>HOMO-58</b>	<b>HOMO-68</b>	<b>HOMO-1</b>
E en u.a	-0.40347	-0.42685	-0.45343	-0.196770
Coef $dz^2$	0.18443	0.13265	0.14839	
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
s, pz (CO)		-0.10491 0.10089	-0.20974 0.21970	
px, py (CO)			0.24944	



**Por-Co+NO :**

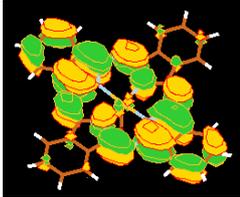
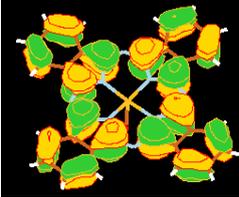
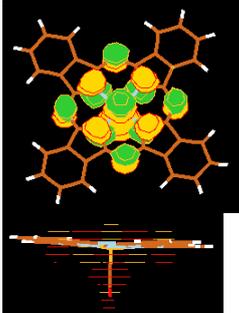
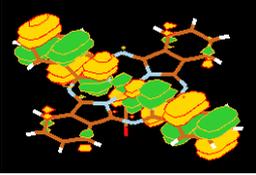
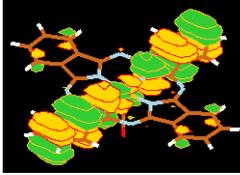
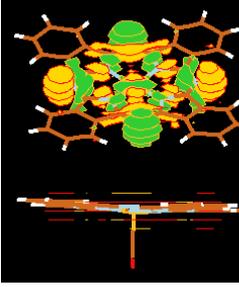
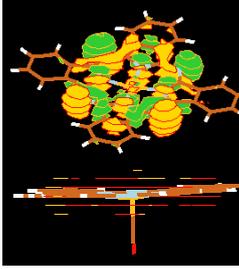
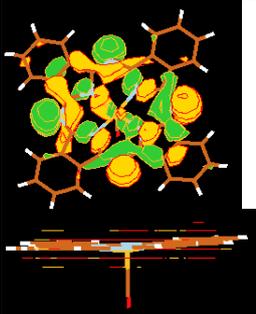
Orbital e	LUMO	HOMO (n° 181)	HOMO-2	HOMO-3
E en u.a	-0.07664	-0.19143	-0.21129	-0.23087
Coef dz <sup>2</sup>			0.41788	
Coef dxz, dyz	0.10862		0.11773	0.32140 0.29267
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
s, pz (CO)			-0.18844 -0.17903	
px, py (CO)			-0.19889 0.13869	0.06461 0.05014
	<b>HOMO-4</b>	<b>HOMO-10</b>	<b>HOMO-11</b>	<b>HOMO-12</b>
E en u.a	-0.23243	-0.26411	-0.26418	-0.26504
Coef dz <sup>2</sup>				
Coef dxz, dyz	-0.29963 0.34366			

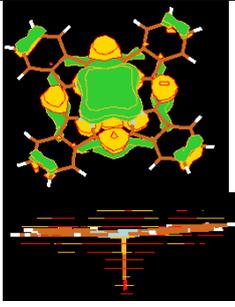
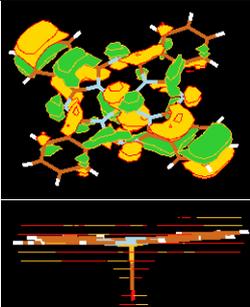
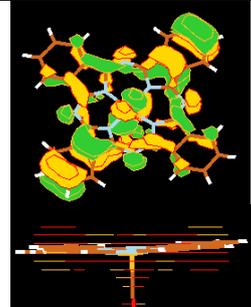
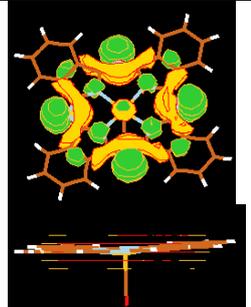
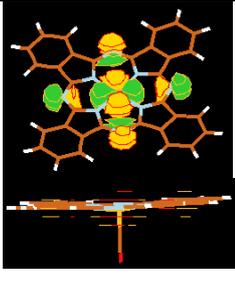
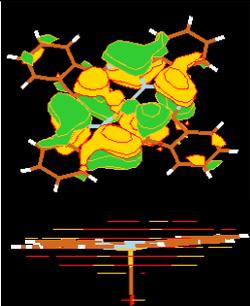
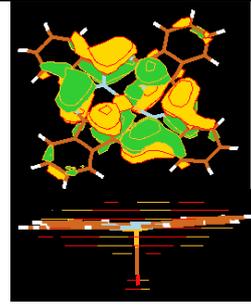
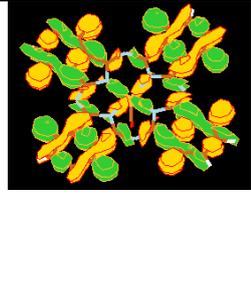
Coef $dx^2-y^2$ , dxy		0.09203 0.20482	0.18034	0.18555
s, pz (CO)				
px, py (CO)	-0.06857 0.07596			
				
	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>	<b>HOMO-17</b>
E en u.a	-0.26882	-0.28364	-0.28522	-0.28901
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz		-0.16415 0.25606	0.17333 -0.27603	0.32305 0.16636
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.10475	0.17038 0.39522	0.15252 0.35273	
s, pz (CO)		-0.07534 -0.10474	0.10597	
px, py (CO)				-0.11598 -0.08072
				
	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>	<b>HOMO-21</b>	<b>HOMO-22</b>
E en u.a	-0.29008	-0.29208	-0.33174	-0.33228
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz	-0.14429	0.25707 0.17253	0.09852	0.14455
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
s, pz (CO)				
px, py (CO)		-0.10528 -0.07502		
				

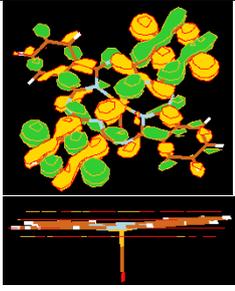
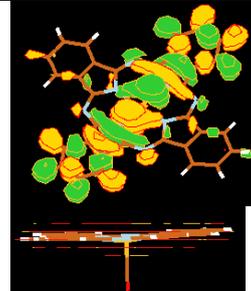
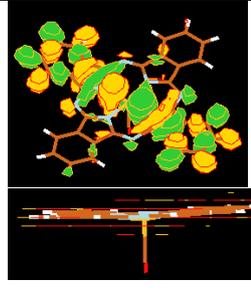
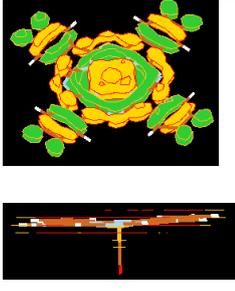
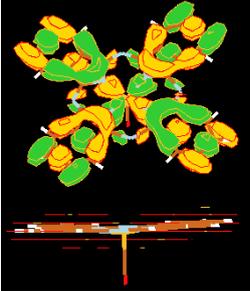
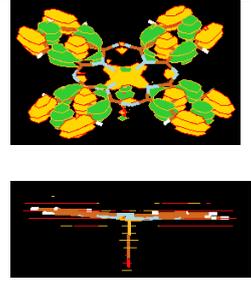
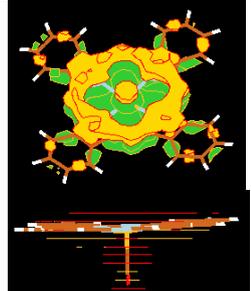
	<b>HOMO-23</b>	<b>HOMO-24</b>	<b>HOMO-39</b>	<b>HOMO-40</b>
E en u.a	-0.34944	-0.35049	-0.39465	-0.39890
Coef $dz^2$			-0.10940	
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.21145	0.13775		-0.13357
s, pz (CO)				
px, py (CO)				
				
	<b>HOMO-42</b>	<b>HOMO-70</b>	<b>HOMO-1</b>	
E en u.a	-0.40584	-0.50940	-0.198070	
Coef $dz^2$		-0.11632		
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.10300			
s, pz (CO)		0.36469 pz (N) -0.14500 s (o)		
px, py (CO)		0.31885 px (o)		
				

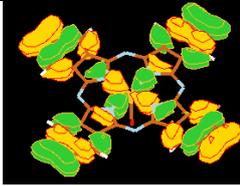
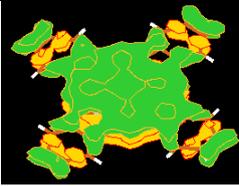
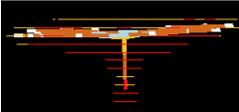
### Pht-Co+CO :

<b>Orbital e</b>	<b>LUMO</b>	<b>HOMO (n° 153)</b>	<b>HOMO-1</b>	<b>HOMO-2</b>
E en u.a	-0.09871	-0.18818	-0.23662	-0.24864
Coef $dz^2$			0.46951	
Coef dxz, dyz	0.12706			0.37797

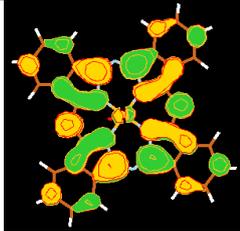
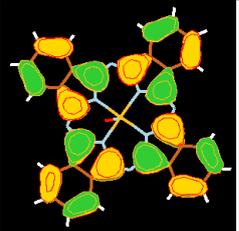
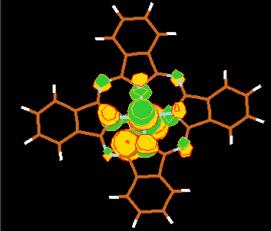
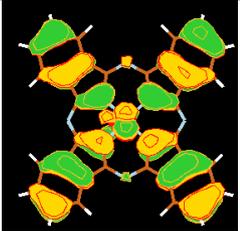
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
s, pz (CO)			-0.25478 s (c) 0.17231 pz (c) -0.10444 pz (o)	
px, py (CO)				
				
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-3</b>	<b>HOMO-9</b>	<b>HOMO-11</b>	<b>HOMO-12</b>
E en u.a	-0.24864	-0.27076	-0.29367	-0.29367
Coef $dz^2$				
Coef dxz, dyz	0.37797		-0.11150	-0.11146
Coef $dx^2-y^2$ , dxy		0.28331		
s, pz (CO)				
px, py (CO)				
				
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-13</b>	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>
E en u.a	-0.29614	-0.30097	-0.30097	-0.32375
Coef $dz^2$	0.38301			0.10112
Coef dxz, dyz		0.48181	0.48180	

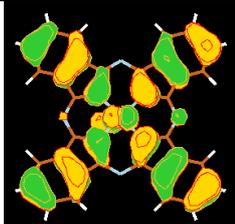
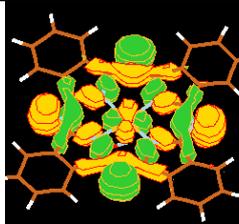
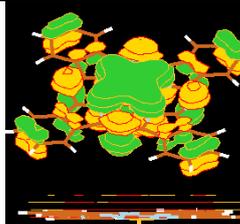
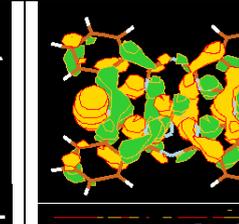
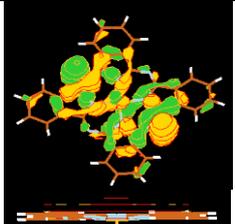
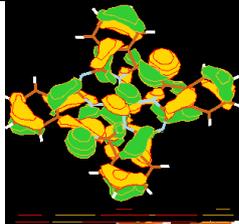
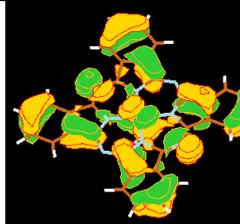
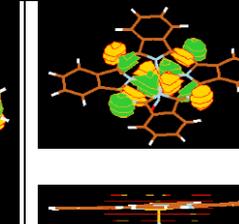
Coef $dx^2-y^2$ , $dxy$				
s, pz (CO)	-0.11688			
px, py (CO)		0.07915	0.07915	
				
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-17</b>	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>	<b>HOMO-20</b>
E en u.a	-0.32431	-0.34532	-0.34532	-0.34594
Coef $dz^2$				
Coef $dxz$ , $dyz$		0.23171	0.23174	
Coef $dx^2-y^2$ , $dxy$	0.65388			-0.10880
s, pz (CO)				
px, py (CO)		-0.07248 py (o)	-0.07248 px (o)	
				
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-21</b>	<b>HOMO-22</b>	<b>HOMO-26</b>	<b>HOMO-27</b>
E en u.a	-0.35258	-0.35258	-0.37091	-0.37091
Coef $dz^2$				
Coef $dxz$ , $dyz$	0.10767	-0.10767	0.11709	0.11710

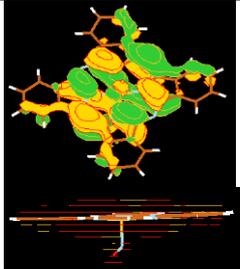
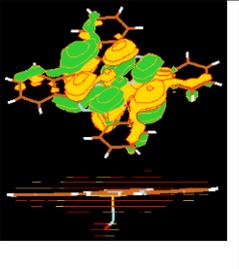
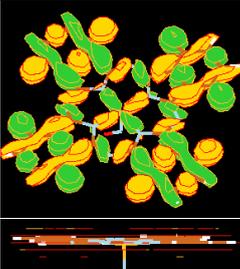
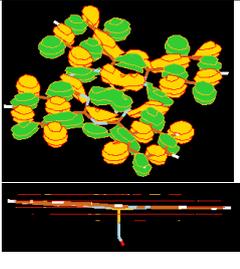
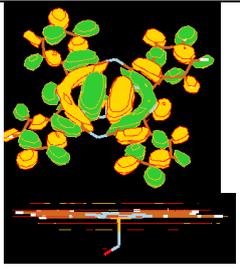
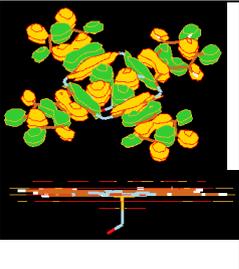
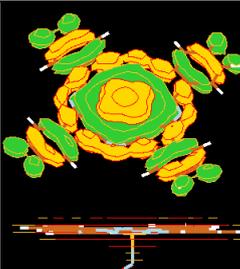
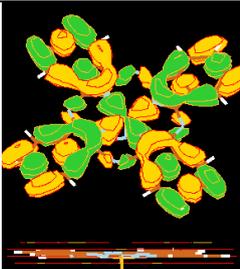
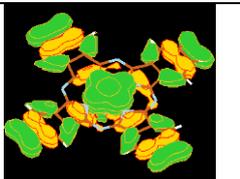
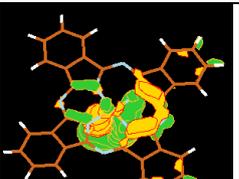
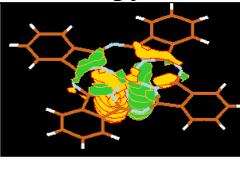
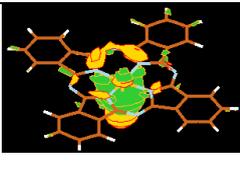
Coef $dx^2-y^2$ , dxy				
s, pz (CO)				
px, py (CO)				
				
<b>Orbital e</b>	<b>HOMO-36</b>	<b>HOMO-41</b>	<b>HOMO-45</b>	<b>HOMO-48</b>
E en u.a	-0.42612	-0.44218	-0.45899	-0.47242
Coef $dz^2$	0.23982		0.09755	-0.24424
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy		0.12500		
s, pz (CO)				0.32176 pz (c) -0.24889 s (c) -0.23668 pz (o)
px, py (CO)				
				
	<b>HOMO-52</b>	<b>HOMO-53</b>		
E en u.a	-0.48269	-0.49067		
Coef $dz^2$		-0.11852		
Coef dxz, dyz				
Coef $dx^2-y^2$ , dxy	0.10856			

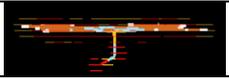
s, pz (CO)		0.13779 pz (c) -0.09108 s (c) -0.11516 pz (o)		
px, py (CO)				
				
				

### Pht-Co+NO :

Orbitale	LUMO	HOMO (n° 153)	HOMO-1	HOMO-2
E en u.a	-0.09997	-0.18998	-0.23231	-0.24883
Coef dz <sup>2</sup>			0.40256	
Coef dxz, dyz	0.11752		-0.13797	0.37471
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
s, pz (CO)			-0.20476 pz (N) -0.18531 s (N) 0.29257 pz (o)	
px, py (CO)			0.24996 px (N) -0.18253 px (o)	0.07062 -0.08849
				
Orbitale	HOMO-3	HOMO-9	HOMO-10	HOMO-12
E en u.a	-0.24999	-0.27081	-0.28231	-0.29431
Coef dz <sup>2</sup>			0.19724	
Coef dxz, dyz	0.37905			0.27351
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy		0.33531		
s, pz (CO)			-0.06211	0.07742 s (N) 0.08411 pz (o)

px, py (CO)	0.09544			
				
<b>Orbitale</b>	<b>HOMO-13</b>	<b>HOMO-14</b>	<b>HOMO-15</b>	<b>HOMO-16</b>
E en u.a	-0.29614	-0.29932	-0.30006	-0.31992
Coef dz <sup>2</sup>				
Coef dxz, dyz	-0.17070	0.42667	0.44682	
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				0.62439
s, pz (CO)		0.09579 s (N) 0.10002 pz (o) -0.09002 s (o)		
px, py (CO)		0.07470 px (N)	0.08153 py (N) -0.14472 py (o)	
				
<b>Orbitale</b>	<b>HOMO-18</b>	<b>HOMO-19</b>	<b>HOMO-20</b>	<b>HOMO-22</b>
E en u.a	-0.34404	-0.34521	-0.34746	-0.35437
Coef dz <sup>2</sup>				
Coef dxz, dyz	-0.19419	0.21383		
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy			0.10190	0.09808
s, pz (CO)				
px, py (CO)		-0.11815 py (o)		

				
<b>Orbitale</b>	<b>HOMO-26</b>	<b>HOMO-34</b>	<b>HOMO-36</b>	<b>HOMO-41</b>
E en u.a	-0.37263	-0.38925	-0.42425	-0.44358
Coef dz <sup>2</sup>			0.14539	
Coef dxz, dyz	-0.12097			
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy		0.24752		0.12271
s, pz (CO)			0.07266 s (N)	
px, py (CO)				
				
<b>Orbitale</b>	<b>HOMO-53</b>	<b>HOMO-56</b>	<b>HOMO-57</b>	<b>HOMO-60</b>
E en u.a	-0.49584	-0.50568	-0.51584	-0.53976
Coef dz <sup>2</sup>	-0.09856			0.09940
Coef dxz, dyz		-0.10225	0.09310	
Coef dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , dxy				
s, pz (CO)	-0.08555 s (N)	0.18215 s (N) 0.13565 s (o) 0.40945 pz (o)		-0.38202 pz (N) 0.16384 s (o)
px, py (CO)	-0.07856 px (o)	-0.37406 px (N)	0.37678 py (N) 0.44368 py (o)	0.41547 px (o)
				

				
--	---	--	--	--

## Bibliographie

- (1) Katsouyanni, K. Ambient Air Pollution and Health. *British Medical Bulletin*. **2003**, 143-156. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg028>.
- (2) Thron, R. W. Direct and Indirect Exposure to Air Pollution. In *Otolaryngology - Head and Neck Surgery*; 1996; *114* (2), 281-285. [https://doi.org/10.1016/S0194-5998\(96\)70184-5](https://doi.org/10.1016/S0194-5998(96)70184-5).
- (3) Lee, B. J.; Kim, B.; Lee, K. Air Pollution Exposure and Cardiovascular Disease. *Toxicol. Res.* **2014**, *30* (2), 71-75. <https://doi.org/10.5487/TR.2014.30.2.071>.
- (4) Filipiak, W.; Ruzsanyi, V.; Mochalski, P.; Filipiak, A.; Bajtarevic, A.; Ager, C.; Denz, H.; Hilbe, W.; Jammig, H.; Hackl, M.; Dzien, A.; Amann, D. A. Dependence of Exhaled Breath Composition on Exogenous Factors, Smoking Habits and Exposure to Air Pollutants. *J. Breath Res.* **2012**, *6* (3), 036008. <https://doi.org/10.1088/1752-7155/6/3/036008>.
- (5) Huang, Y.-C.; Ghio, A. Vascular Effects of Ambient Pollutant Particles and Metals. *Curr. Vasc. Pharmacol.* **2006**, *4* (3), 199-203.. <https://doi.org/10.2174/157016106777698351>.
- (6) Sharma, R. K. Biological Effects of Heavy Metals : An Overview Biological Effects of Heavy Metals : An Overview. *J. Environ. Biol.* **2014**, *26* (July 2005).
- (7) Brunekreef, B.; T. Holgate, S. Air Pollution and Health. *Lancet* *360* (9341), 1233–1242.
- (8) EEA. *Air Quality in Europe — 2017 Report; European Environment Agency, Kongens Nytorv 6, 1050 Copenhagen, Denmark.* **2017**.
- (9) Huang, H.; Tan, O. K.; Lee, Y. C.; Tran, T. D.; Tse, M. S.; Yao, X. Semiconductor Gas Sensor Based on Tin Oxide Nanorods Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition with Postplasma Treatment. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87* (16), 163123. <https://doi.org/10.1063/1.2106006>.
- (10) Wang, Y.; Wu, X.; Li, Y.; Zhou, Z. Mesostructured SnO<sub>2</sub> as Sensing Material for Gas Sensors. *Solid. State. Electron.* **2004**, *48* (5), 627-632. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2003.09.015>.
- (11) Ding, B.; Wang, M.; Yu, J.; Sun, G. Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers. *Sensors* **2009**, *9* (3), 1609-1624. <https://doi.org/10.3390/s90301609>.
- (12) Wang, X.; Zhao, M.; Liu, F.; Jia, J.; Li, X.; Cao, L. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ni-Doped ZnO Electrospun Nanofibers. *Ceram. Int.* **2013**, *39* (3), 2883-2887. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.062>.
- (13) Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors.* **2007**, 267-307. <https://doi.org/10.3390/s7030267>.
- (14) Pirsá, S. Chemiresistive Gas Sensors Based on Conducting Polymers. In *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications.* **2017**, 1–3. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1798-6.ch022>.
- (15) Raya, I.; Kzar, H. H.; Mahmoud, Z. H.; Al Ayub Ahmed, A.; Ibatova, A. Z.; Kianfar, E. A Review of Gas Sensors Based on Carbon Nanomaterial. *Carbon Letters.* **2022**, 339–364. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00276-9>.
- (16) Lee, S. W.; Lee, W.; Hong, Y.; Lee, G.; Yoon, D. S. Recent Advances in Carbon Material-Based NO<sub>2</sub> Gas Sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical.* **2018**, 1788-1804. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.203>.
- (17) Korotcenkov, G. *Handbook of Gas Sensor Materials.* **2014**, Vol. 2.
- (18) Rittersma, Z. M. Recent Achievements in Miniaturised Humidity Sensors - A Review of Transduction Techniques. *Sensors and Actuators, A: Physical.* **2002**, 196-210.

- [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(01\)00788-9](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(01)00788-9).
- (19) Kim, Y.; Kang, S. K.; Oh, N. C.; Lee, H. D.; Lee, S. M.; Park, J.; Kim, H. Improved Sensitivity in Schottky Contacted Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> Gas Sensor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (42), 38902–38909. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10861>.
  - (20) Kumar, R.; Goel, N.; Hojamberdiev, M.; Kumar, M. Transition Metal Dichalcogenides-Based Flexible Gas Sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*. **2020**, 111875. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.111875>.
  - (21) Sarkar, D.; Xie, X.; Kang, J.; Zhang, H.; Liu, W.; Navarrete, J.; Moskovits, M.; Banerjee, K. Functionalization of Transition Metal Dichalcogenides with Metallic Nanoparticles: Implications for Doping and Gas-Sensing. *Nano Lett.* **2015**, *15* (5), 2852-2862. <https://doi.org/10.1021/nl504454u>.
  - (22) Joshi, N.; Hayasaka, T.; Liu, Y.; Liu, H.; Oliveira, O. N.; Lin, L. A Review on Chemiresistive Room Temperature Gas Sensors Based on Metal Oxide Nanostructures, Graphene and 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Microchimica Acta*. **2018**, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2750-5>.
  - (23) Lee, W. S.; Choi, J. Hybrid Integration of Carbon Nanotubes and Transition Metal Dichalcogenides on Cellulose Paper for Highly Sensitive and Extremely Deformable Chemical Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (21), 19363-19371. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03296>.
  - (24) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*; **1998**. <https://doi.org/10.1142/p080>.
  - (25) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 11-19. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
  - (26) Booth, T. J.; Blake, P.; Nair, R. R.; Jiang, D.; Hill, E. W.; Bangert, U.; Bleloch, A.; Gass, M.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K. Macroscopic Graphene Membranes and Their Extraordinary Stiffness. *Nano Lett.* **2008**, *8* (8), 2442-2446. <https://doi.org/10.1021/nl801412y>.
  - (27) Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*; **2004**.
  - (28) Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper. *Nature* **2007**, *448* (7152), 457-460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
  - (29) Kong, J.; Franklin, N. R.; Zhou, C.; Chapline, M. G.; Peng, S.; Cho, K.; Dai, H. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science* (80 ). **2000**, *287* (5453), 622-625. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>.
  - (30) Harris, P. J. F.; Hernández, E.; Yakobson, B. I. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century. *Am. J. Phys.* **2004**, *72* (3). <https://doi.org/10.1119/1.1645289>.
  - (31) Ge, L.; Mu, X.; Tian, G.; Huang, Q.; Ahmed, J.; Hu, Z. Current Applications of Gas Sensor Based on 2-D Nanomaterial: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*. **2019**, 839. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00839>.
  - (32) Bondavalli, P.; Legagneux, P.; Pribat, D. Carbon Nanotubes Based Transistors as Gas Sensors: State of the Art and Critical Review. *Sensors and Actuators, B: Chemical*. **2009**, 304-318. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.025>.
  - (33) Varghese, S. S.; Lonkar, S.; Singh, K. K.; Swaminathan, S.; Abdala, A. Recent Advances in Graphene Based Gas Sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *218*, 160-183. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>.
  - (34) Li, H.; Song, S. I.; Song, G. Y.; Kim, I. I. Non-Covalently Functionalized Carbon Nanostructures for Synthesizing Carbon-Based Hybrid Nanomaterials. *Journal of*

- Nanoscience and Nanotechnology*. 2014, 1425-1440.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9048>.
- (35) Bouanis, F.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Mahouche-Chergui, S.; Bensifia, M.; Léonard, C.; O. Mitrushchenkov, A.; Nicolas, X.; Trouette, B.; Atallah, G. H.; Vincent, S. Détection et Suivi de Petites Molécules Polluantes Dans l'air Ambiant. *Actual. Chim. N* 453, 25–30.
- (36) Liu, Z.; Guan, D.; Wei, W.; Davis, S. J.; Ciais, P.; Bai, J.; Peng, S.; Zhang, Q.; Hubacek, K.; Marland, G.; Andres, R. J.; Crawford-Brown, D.; Lin, J.; Zhao, H.; Hong, C.; Boden, T. A.; Feng, K.; Peters, G. P.; Xi, F.; Liu, J.; Li, Y.; Zhao, Y.; Zeng, N.; He, K. Reduced Carbon Emission Estimates from Fossil Fuel Combustion and Cement Production in China. *Nature* **2015**, 524 (7565), 335-338.  
<https://doi.org/10.1038/nature14677>.
- (37) Yanagimoto, T.; Yu, Y. T.; Kaneko, K. Microstructure and CO Gas Sensing Property of Au/SnO<sub>2</sub> Core–Shell Structure Nanoparticles Synthesized by Precipitation Method and Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis Method. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, 166–167, 31–35. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2011.11.047>.
- (38) Landrigan, P. J.; Fuller, R.; Acosta, N. J. R.; Adeyi, O.; Arnold, R.; Basu, N. (Nil); Baldé, A. B.; Bertollini, R.; Bose-O'Reilly, S.; Boufford, J. I.; Breyse, P. N.; Chiles, T.; Mahidol, C.; Coll-Seck, A. M.; Cropper, M. L.; Fobil, J.; Fuster, V.; Greenstone, M.; Haines, A.; Hanrahan, D.; Hunter, D.; Khare, M.; Krupnick, A.; Lanphear, B.; Lohani, B.; Martin, K.; Mathiasen, K. V.; McTeer, M. A.; Murray, C. J. L.; Ndahimananjara, J. D.; Perera, F.; Potočník, J.; Preker, A. S.; Ramesh, J.; Rockström, J.; Salinas, C.; Samson, L. D.; Sandilya, K.; Sly, P. D.; Smith, K. R.; Steiner, A.; Stewart, R. B.; Suk, W. A.; van Schayck, O. C. P.; Yadama, G. N.; Yumkella, K.; Zhong, M. The Lancet Commission on Pollution and Health. *The Lancet*. **2018**, 462-512. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)32345-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)32345-0).
- (39) Münzel, T.; Daiber, A. The Air Pollution Constituent Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) Destabilizes Coronary Artery Plaques. *European Heart Journal Cardiovascular Imaging*. **2019**, 1365-1367. <https://doi.org/10.1093/ehjci/jez261>.
- (40) Jacobson, M. Z. Review of Solutions to Global Warming, Air Pollution, and Energy Security. *Energy and Environmental Science*. **2009**, 148-173.  
<https://doi.org/10.1039/b809990c>.
- (41) Liu, L.; Morgan, S. P.; Correia, R.; Lee, S. W.; Korposh, S. Multi-Parameter Optical Fiber Sensing of Gaseous Ammonia and Carbon Dioxide. *J. Light. Technol.* **2020**, 38 (7), 2037-2045. <https://doi.org/10.1109/JLT.2019.2953271>.
- (42) Kuze, A.; Suto, H.; Nakajima, M.; Hamazaki, T. Thermal and near Infrared Sensor for Carbon Observation Fourier-Transform Spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for Greenhouse Gases Monitoring. *Appl. Opt.* **2009**, 48 (35), 6716-6733. <https://doi.org/10.1364/AO.48.006716>.
- (43) Imanaka, N.; Murata, T.; Kawasato, T.; Adachi, G. ya. CO<sub>2</sub> Detection with Lithium Solid Electrolyte Sensors. *Sensors Actuators B. Chem.* **1993**, 13 (1–3), 476-479.  
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85431-9](https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85431-9).
- (44) Ratautaite, V.; Bagdziunas, G.; Ramanavicius, A.; Ramanaviciene, A. An Application of Conducting Polymer Polypyrrole for the Design of Electrochromic PH and CO<sub>2</sub> Sensors . *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166 (6), B297.  
<https://doi.org/10.1149/2.1221904jes>.
- (45) Jamila, B.; Klumpp, A.; Hecker, C.; Eisele, I.; Yvonne, J. Functionalized Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Sensor. *Funct. NANOSTRUCTURES Proc.* **2018**, 64–66.
- (46) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

- (47) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- (48) 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. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (49) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (50) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2). <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- (51) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I Theory and Methods. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 89-110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- (52) Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II Some Results and Discussion. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, *24* (1), 111-132. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011920>.
- (53) Hochlaf, M. Advances in Spectroscopy and Dynamics of Small and Medium Sized Molecules and Clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2017**, 21236-21261. <https://doi.org/10.1039/c7cp01980g>.
- (54) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, **2017**. <https://doi.org/10.1007/s00214-013-1372-6>.
- (55) Schrödinger, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **1926**, *28* (6), 1049. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- (56) Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie Der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, *389* (20), 216-246. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- (57) Dirac, P. A. M. The Quantum Theory of the Electron. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1928**, *117* (778), 610-624. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0023>.
- (58) Slater, J. C. Note on Hartree's Method [5]. *Physical Review*. **1930**, 210. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>.
- (59) Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *61* (1-2), 126-148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- (60) Roothaan, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23* (2), 69. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- (61) Hall, G. G. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1951**, *205* (1083), 514-552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>.
- (62) Tsuchimochi, T.; Scuseria, G. E. Communication: ROHF Theory Made Simple. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133* (14), 141102. <https://doi.org/10.1063/1.3503173>.
- (63) Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1927**, *23* (5), 542-548. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- (64) Fermi, E. Eine Statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie Des Periodischen Systems Der Elemente. *Zeitschrift für Phys.* **1928**, *48* (1-2), 73-79. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>.
- (65) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (66) Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26* (3), 376-385.

- <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- (67) Ceperley, D. M.; Alder, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (7), 566. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- (68) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58* (8). <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- (69) Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation. *Phys. Rev. B* **1986**, *33* (12), 8800. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- (70) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (23), 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- (71) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (13), 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- (72) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- (73) Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.* **1965**, *139* (3A), A796. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A796>.
- (74) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; **2001**. <https://doi.org/10.1002/3527600043>.
- (75) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (22), 9982-9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>.
- (76) Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Fractional Charge Perspective on the Band Gap in Density-Functional Theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *77* (11), 115123. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115123>.
- (77) Alkauskas, A.; Broqvist, P.; Pasquarello, A. Defect Levels through Hybrid Density Functionals: Insights and Applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2011**, *248* (4), 775-789. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046195>.
- (78) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. E.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; O., F.; Foresman, J. B.; Fox, J. D. Gaussian 16. *Gaussian, Inc. Wallingford CT.* **2016**.
- (79) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalleri, B.; Maschio, L.; Rerat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; Kirtman, B. Crystal17. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**.
- (80) Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **1930**, *36* (1), 57. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- (81) Boys, S. F. Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1950**, *200* (1063), 542-554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- (82) Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (6), 451-459. <https://doi.org/10.1002/jcc.23153>.
- (83) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (8), 5829-5835. <https://doi.org/10.1063/1.467146>.

- (84) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297-3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>.
- (85) Boys, S. F.; Bernardi, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Mol. Phys.* **1970**, *19* (4), 553-566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>.
- (86) Lehn, J. -M. Supramolecular Chemistry — Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials. *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* **1993**, *69* (1), 1-17. <https://doi.org/10.1002/masy.19930690103>.
- (87) Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angewandte Chemie - International Edition.* **2003**, 1210-1250. <https://doi.org/10.1002/anie.200390319>.
- (88) Xu, L. Q.; Wang, L.; Zhang, B.; Lim, C. H.; Chen, Y.; Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Fu, G. D. Functionalization of Reduced Graphene Oxide Nanosheets via Stacking Interactions with the Fluorescent and Water-Soluble Perylene Bisimide-Containing Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (11), 2376-2383. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.054>.
- (89) Liang, J.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Cuo, T.; Chen, Y. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(Vinyl Alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (14), 2297-2302. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801776>.
- (90) Bae, J.; Cha, S. H.; Park, J. A New Polymeric Binder for Silicon-Carbon Nanotube Composites in Lithium Ion Battery. *Macromol. Res.* **2013**, *21* (7), 826-831. <https://doi.org/10.1007/s13233-013-1089-3>.
- (91) Hobbie, E. K.; Ihle, T.; Harris, J. M.; Semler, M. R. Empirical Evaluation of Attractive van Der Waals Potentials for Type-Purified Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (24), 245439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245439>.
- (92) Johansson, A.; Kollman, P.; Rothenberg, S.; McKelvey, J. Hydrogen Bonding Ability of the Amide Group. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (12), 3794-3800. <https://doi.org/10.1021/ja00819a013>.
- (93) Slater, A. G.; Perdigão, L. M. A.; Beton, P. H.; Champness, N. R. Surface-Based Supramolecular Chemistry Using Hydrogen Bonds. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (12), 3417-3427. <https://doi.org/10.1021/ar5001378>.
- (94) Georgakilas, V.; Tiwari, J. N.; Kemp, K. C.; Perman, J. A.; Bourlinos, A. B.; Kim, K. S.; Zboril, R. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chemical Reviews.* **2016**, 5464-5519. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00620>.
- (95) van der Waals, J. D. Over de Continuïteit van Den Gas- En Vloeïstoftoest, **1873**.
- (96) Israelachvili, J. N. The Nature of van Der Waals Forces. *Contemp. Phys.* **1974**, *15* (2), 159-178. <https://doi.org/10.1080/00107517408210785>.
- (97) Polar Molecules. By P. Debye, Ph.D., Pp. 172. New York: Chemical Catalog Co., Inc., 1929. \$ 3.50. *J. Soc. Chem. Ind.* **1929**, *48* (43). <https://doi.org/10.1002/jctb.5000484320>.
- (98) London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Phys.* **1930**, *63* (3-4), 245-279. <https://doi.org/10.1007/BF01421741>.
- (99) Kent, N. A. REVIEW: The Theory of Optics by Paul Drude. *Astrophys. J.* **1903**, *18*, 75. <https://doi.org/10.1086/141052>.
- (100) Pérez, E. M.; Martín, N.  $\pi$ - $\pi$  Interactions in Carbon Nanostructures. *Chemical Society Reviews.* 2015, 6425-6433. <https://doi.org/10.1039/c5cs00578g>.

- (101) Grimme, S. Do Special Noncovalent  $\pi$ - $\pi$  Stacking Interactions Really Exist? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (18), 3430-3434. <https://doi.org/10.1002/anie.200705157>.
- (102) Hunter, C.; Sanders, J. K. M. The Nature of  $\pi$ - $\pi$  Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (2), 5525-5534.
- (103) Tsuzuki, S.; Uchimaru, T.; Matsumura, K.; Mikami, M.; Tanabe, K. Effects of the Higher Electron Correlation Correction on the Calculated Intermolecular Interaction Energies of Benzene and Naphthalene Dimers: Comparison between MP2 and CCSD(T) Calculations. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319* (5-6), 547-554. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00170-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00170-6).
- (104) Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (36), 10887-10893. <https://doi.org/10.1021/ja025896h>.
- (105) Swart, M.; van der Wijst, T.; Fonseca Guerra, C.; Bickelhaupt, F. M.  $\pi$ - $\pi$  Stacking Tackled with Density Functional Theory. *J. Mol. Model.* **2007**, *13* (12), 1245-1257. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0239-y>.
- (106) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (107) Grimme, S. Accurate Description of van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1463-1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>.
- (108) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787-1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- (109) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456-1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (110) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52* (12), 997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997>.
- (111) Becke, A. D.; Johnson, E. R. A Density-Functional Model of the Dispersion Interaction. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (15), 154101. <https://doi.org/10.1063/1.2065267>.
- (112) Johnson, E. R.; Becke, A. D. A Post-Hartree-Fock Model of Intermolecular Interactions: Inclusion of Higher-Order Corrections. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (17), 174104. <https://doi.org/10.1063/1.2190220>.
- (113) Von N. W. Ashcroft; N. D. Mermin. *Solid State Physics. New York 1976. XXII*, 826 Seiten. **1976**. Vol. 9.
- (114) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- (115) Dovesi, R.; Civalieri, B.; Orlando, R.; Roetti, C.; Saunders, V. R. Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. *ChemInform* **2005**, *36* (48), 1-125. <https://doi.org/10.1002/chin.200548226>.
- (116) Gilat, G. Analysis of Methods for Calculating Spectral Properties in Solids. *J. Comput. Phys.* **1972**, *10* (3), 432-465. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(72\)90046-0](https://doi.org/10.1016/0021-9991(72)90046-0).
- (117) Gilat, G.; Raubenheimer, L. J. Accurate Numerical Method for Calculating Frequency-Distribution Functions in Solids. *Phys. Rev.* **1966**, *144* (2), 390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.390>.
- (118) Nistor, R. A.; Newns, D. M.; Martyna, G. J. The Role of Chemistry in Graphene Doping for Carbon-Based Electronics. *ACS Nano* **2011**, *5* (4), 3096-3103. <https://doi.org/10.1021/nn200225f>.

- (119) Neaton, J. B.; Hybertsen, M. S.; Louie, S. G. Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (21), 216405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216405>.
- (120) Zettl, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science (80-. )*. **2000**, *287* (5459), 1801-1804. <https://doi.org/10.1126/science.287.5459.1801>.
- (121) Ristein, J. Surface Transfer Doping of Diamond. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2006**, *39* (4), R71. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/4/R01>.
- (122) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1833-1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- (123) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (10), 1841-1846. <https://doi.org/10.1063/1.1740589>.
- (124) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. III. Effects of Hybridization on Overlap and Gross AO Populations. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23* (12), 2338-2342. <https://doi.org/10.1063/1.1741876>.
- (125) Kraus, D.; Ravasio, A.; Gauthier, M.; Gericke, D. O.; Vorberger, J.; Frydrych, S.; Helfrich, J.; Fletcher, L. B.; Schaumann, G.; Nagler, B.; Barbreil, B.; Bachmann, B.; Gamboa, E. J.; Göde, S.; Granados, E.; Gregori, G.; Lee, H. J.; Neumayer, P.; Schumaker, W.; Döppner, T.; Falcone, R. W.; Glenzer, S. H.; Roth, M. Nanosecond Formation of Diamond and Lonsdaleite by Shock Compression of Graphite. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1-6. <https://doi.org/10.1038/ncomms10970>.
- (126) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163. <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- (127) Tiwari, S. K.; Kumar, V.; Huczko, A.; Oraon, R.; Adhikari, A. De; Nayak, G. C. Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* **2016**, 257-317. <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>.
- (128) 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 Supplementary. *Science (80)*. **2004**. *5* (1), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.aab1343>.
- (129) Brodie, B. C. XIII. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249-259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- (130) Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (9), 622. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- (131) McClure, J. W. Diamagnetism of Graphite. *Phys. Rev.* **1956**, *104* (3), 666. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.666>.
- (132) McClure, J. W. Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect. *Phys. Rev.* **1957**, *108* (3), 612. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.612>.
- (133) Semenoff, G. W. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53* (26), 2449. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.2449>.
- (134) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (1), 109. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- (135) Dehbashi, R.; Fathi, D.; Mohajerzadeh, S.; Forouzandeh, B. Equivalent Left-Handed/Right-Handed Metamaterial's Circuit Model for the Massless Dirac Fermions with Negative Refraction. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2010**, *16* (2), 394-400.

- <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2009.2033818>.
- (136) Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. Water on Graphene: Hydrophobicity and Dipole Moment Using Density Functional Theory. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79* (23), 235440. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.235440>.
- (137) Inglesfield, J. E. Physics of Graphite. *Phys. Bull.* **1982**, *33* (9). <https://doi.org/10.1088/0031-9112/33/9/037>.
- (138) Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejón, P. Tight-Binding Description of Graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66* (3), 035412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.035412>.
- (139) Deacon, R. S.; Chuang, K. C.; Nicholas, R. J.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. Cyclotron Resonance Study of the Electron and Hole Velocity in Graphene Monolayers. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (8), 081406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.081406>.
- (140) Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*. **2009**, *324*(5934), 1530-1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
- (141) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene. *Solid State Commun.* **2008**, *146* (9–10), 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024>.
- (142) Zhang, Y.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 201-204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>.
- (143) Geim, A. K.; MacDonald, A. H. Graphene: Exploring Carbon Flatland. *Phys. Today* **2007**, *60* (8), 35. <https://doi.org/10.1063/1.2774096>.
- (144) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 132-145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>.
- (145) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* (80). **2008**, *321* (5887), 385-388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>.
- (146) Liu, F.; Ming, P.; Li, J. Ab Initio Calculation of Ideal Strength and Phonon Instability of Graphene under Tension. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76* (6), 064120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064120>.
- (147) 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. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- (148) Neto, A. H. C.; Novoselov, K. New Directions in Science and Technology: Two-Dimensional Crystals. *Reports on Progress in Physics.* **2011**, *74*(8), 082501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/74/8/082501>.
- (149) Schwierz, F. Graphene Transistors. *Nature Nanotechnology.* **2010**, *5*(7), 487-496. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89>.
- (150) Wang, J. T. W.; Ball, J. M.; Barea, E. M.; Abate, A.; Alexander-Webber, J. A.; Huang, J.; Saliba, M.; Mora-Sero, I.; Bisquert, J.; Snaith, H. J.; Nicholas, R. J. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 724-730. <https://doi.org/10.1021/nl403997a>.
- (151) Brownson, D. A. C.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E. An Overview of Graphene in Energy Production and Storage Applications. *Journal of Power Sources.* **2011**, *196*(11), 4873-4885. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.022>.
- (152) Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. The Role of Graphene for Electrochemical Energy Storage. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (3), 271-279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>.

- (153) Zhu, J.; Yang, D.; Yin, Z.; Yan, Q.; Zhang, H. Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications. *Small*. **2014**, *10*(17), 3480-3498. <https://doi.org/10.1002/sml.201303202>.
- (154) Chen, S.; Zhu, J.; Wu, X.; Han, Q.; Wang, X. Graphene Oxide-MnO<sub>2</sub> Nanocomposites for Supercapacitors. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2822-2830. <https://doi.org/10.1021/nn901311t>.
- (155) Torres, I.; Mehdi Aghaei, S.; Rabiei Baboukani, A.; Wang, C.; Bhansali, S. Individual Gas Molecules Detection Using Zinc Oxide–Graphene Hybrid Nanosensor: A DFT Study. **2018**, *4* (3), 44. <https://doi.org/10.3390/c4030044>.
- (156) Lin, X.; Ni, J.; Fang, C. Adsorption Capacity of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, and NO<sub>2</sub> on the Pristine Graphene. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (3), 034306. <https://doi.org/10.1063/1.4776239>.
- (157) Gu, H.; Tang, H.; Xiong, P.; Zhou, Z. Biomarkers-Based Biosensing and Bioimaging with Graphene for Cancer Diagnosis. *Nanomaterials*. **2019**, *9*(1), 130. <https://doi.org/10.3390/nano9010130>.
- (158) Pumera, M. Graphene in Biosensing. *Mater. Today* **2011**, *14* (7–8), 308-315. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70160-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70160-2).
- (159) Novoselov, K. S.; Geim, K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666-669.
- (160) Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Röhrli, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A. K.; Waldmann, D.; Weber, H. B.; Seyller, T. Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (3), 203-207. <https://doi.org/10.1038/nmat2382>.
- (161) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4268-4272. <https://doi.org/10.1021/nl902515k>.
- (162) Shi, Y.; Dong, X.; Chen, P.; Wang, J.; Li, L. J. Effective Doping of Single-Layer Graphene from Underlying SiO<sub>2</sub> Substrates. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79* (11), 115402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115402>.
- (163) Dong, X.; Fu, D.; Fang, W.; Shi, Y.; Chen, P.; Li, L. J. Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small* **2009**, *5* (12), 1422-1426. <https://doi.org/10.1002/sml.200801711>.
- (164) Alzate-Carvajal, N.; Luican-Mayer, A. Functionalized Graphene Surfaces for Selective Gas Sensing. *ACS Omega*. **2020**, *5* (34), 21320-21329. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02861>.
- (165) Arramel; Castellanos-Gomez, A.; van Wees, B. J. Band Gap Opening of Graphene by Noncovalent  $\pi$ - $\pi$  Interaction with Porphyrins. *Graphene* **2013**, *2013* (03), 102–108. <https://doi.org/10.4236/GRAPHENE.2013.23015>.
- (166) Gajarushi, A. S.; Pathan, D.; Naik, T. R.; Walawalkar, M.; Ravikanth, M.; Kottantharayil, A.; Rao, V. R. Porphyrin Induced Changes in Charge Transport of Graphene FET. In *16th International Conference on Nanotechnology - IEEE NANO 2016*. **2016**, 483-486. <https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751514>.
- (167) Mackin, C.; Schroeder, V.; Zurutuza, A.; Su, C.; Kong, J.; Swager, T. M.; Palacios, T. Chemiresistive Graphene Sensors for Ammonia Detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (18), 16169-16176. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00853>.
- (168) Iijima, S.; Ichihashi, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of Diameter. *Nature* **1993**, *363* (6430), 603-605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- (169) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.

- <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- (170) Tang, Z. K.; Zhang, L.; Wang, N.; Zhang, X.; Wen, G. H.; Li, G. D.; Wang, J. N.; Chan, C. T.; Sheng, P. Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* (80). **2001**, 292 (5526), 2462-2465. <https://doi.org/10.1126/science.1060470>.
- (171) Charlier, J. C.; Blase, X.; Roche, S. Electronic and Transport Properties of Nanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, 79 (2), 677. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.79.677>.
- (172) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60 (18), 2204-2206. <https://doi.org/10.1063/1.107080>.
- (173) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; Hernández, E. Electronic, Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* **2004**, 362 (1823), 2065-2098. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1430>.
- (174) Bachtold, A.; Fuhrer, M. S.; Plyasunov, S.; Forero, M.; Anderson, E. H.; Zettl, A.; McEuen, P. L. Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (26), 6082. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.6082>.
- (175) Hong, S.; Myung, S. Nanotube Electronics: A Flexible Approach to Mobility. *Nature Nanotechnology.* **2007**, 2(4), 207-208. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.89>.
- (176) García-Vidal, F. J.; Pitarke, J. M.; Pendry, J. B. Effective Medium Theory of the Optical Properties of Aligned Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78 (22), 4289. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4289>.
- (177) Yang, Z. P.; Ci, L.; Bur, J. A.; Lin, S. Y.; Ajayan, P. M. Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made by a Low-Density Nanotube Array. *Nano Lett.* **2008**, 8 (2), 446-451. <https://doi.org/10.1021/nl072369t>.
- (178) Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tománek, D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (20), 4613-4616. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4613>.
- (179) Jianwei Ch; Tahir Çagin; William A Goddard III. Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Nanotechnology* **2000**, 11, 65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/0957-4484/11/2/305>.
- (180) Kumanek, B.; Janas, D. Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Networks: A Review. *Journal of Materials Science.* **2019**, 54(10), 7397-7427. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03368-0>.
- (181) Weisman, R. B.; Bachilo, S. M. Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot. *Nano Lett.* **2003**, 3 (9), 1235-1238. <https://doi.org/10.1021/nl034428i>.
- (182) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umez, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* **1999**, 103 (1-3), 2555-2558. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00278-1).
- (183) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T. W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, 61 (13), 1899-1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X).
- (184) Ozaki, T.; Iwasa, Y.; Mitani, T. Stiffness of Single-Walled Carbon Nanotubes under Large Strain. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84 (8), 1712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.1712>.
- (185) Salvetat, J. P.; Briggs, G. A. D.; Bonard, J. M.; Bacsá, R. R.; Kulik, A. J.; Stöckli, T.; Burnham, N. A.; Forró, L. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82 (5), 944.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.944>.
- (186) Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J. Structural Flexibility of Carbon Nanotubes. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (5), 2089-2092. <https://doi.org/10.1063/1.470966>.
- (187) Lee, N. S.; Chung, D. S.; Han, I. T.; Kang, J. H.; Choi, Y. S.; Kim, H. Y.; Park, S. H.; Jin, Y. W.; Yi, W. K.; Yun, M. J.; Jung, J. E.; Lee, C. J.; You, J. H.; Jo, S. H.; Lee, C. G.; Kim, J. M. Application of Carbon Nanotubes to Field Emission Displays. *Diam. Relat. Mater.* **2001**, *10* (2), 265-270. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00478-7](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00478-7).
- (188) Avouris, P. Molecular Electronics with Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (12), 1026-1034. <https://doi.org/10.1021/ar010152e>.
- (189) Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Carbon*. **2006**, *44*(9), 1624-1652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>.
- (190) Fuhrer, M. S.; Nygård, J.; Shih, L.; Forero, M.; Yoon, Y. G.; Mazzone, M. S. C.; Choi, H. J.; Ihm, J.; Louie, S. G.; Zettl, A.; McEuen, P. L. Crossed Nanotube Junctions. *Science* (80). **2000**, *288* (5465), 494-497. <https://doi.org/10.1126/science.288.5465.494>.
- (191) Chung, D. S.; Park, S. H.; Lee, H. W.; Choi, J. H.; Cha, S. N.; Kim, J. W.; Jang, J. E.; Min, K. W.; Cho, S. H.; Yoon, M. J.; Lee, J. S.; Lee, C. K.; Yoo, J. H.; Kim, J. M.; Jung, J. E.; Jin, Y. W.; Park, Y. J.; You, J. B. Carbon Nanotube Electron Emitters with a Gated Structure Using Backside Exposure Processes. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (21), 4045-4047. <https://doi.org/10.1063/1.1480104>.
- (192) Castillejos, E.; Chico, R.; Bacsá, R.; Coco, S.; Espinet, P.; Pérez-Cadenas, M.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I.; Serp, P. Selective Deposition of Gold Nanoparticles on or inside Carbon Nanotubes and Their Catalytic Activity for Preferential Oxidation of CO. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *32*. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000643>.
- (193) Dileo, R. A.; Castiglia, A.; Ganter, M. J.; Rogers, R. E.; Cress, C. D.; Raffaele, R. P.; Landi, B. J. Enhanced Capacity and Rate Capability of Carbon Nanotube Based Anodes with Titanium Contacts for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 6121-6131. <https://doi.org/10.1021/nn1018494>.
- (194) Martel, R.; Derycke, V.; Lavoie, C.; Appenzeller, J.; Chan, K. K.; Tersoff, J.; Avouris, P. Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (25), 256805. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.256805>.
- (195) Kuzmych, O.; Allen, B. L.; Star, A. Carbon Nanotube Sensors for Exhaled Breath Components. *Nanotechnology* **2007**, *18* (37), 375502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/37/375502>.
- (196) Besteman, K.; Lee, J. O.; Wiertz, F. G. M.; Heering, H. A.; Dekker, C. Enzyme-Coated Carbon Nanotubes as Single-Molecule Biosensors. *Nano Lett.* **2003**, *3* (6), 727-730. <https://doi.org/10.1021/nl034139u>.
- (197) Zhu, M.; Chen, J.; Huang, L.; Ye, R.; Xu, J.; Han, Y. F. Covalently Grafting Cobalt Porphyrin onto Carbon Nanotubes for Efficient CO<sub>2</sub> Electroreduction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58* (20), 6595-6599. <https://doi.org/10.1002/anie.201900499>.
- (198) Sgobba, V.; Guldi, D. M. Carbon Nanotubes—Electronic/Electrochemical Properties and Application for Nanoelectronics and Photonics. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 165-184. <https://doi.org/10.1039/b802652c>.
- (199) Yang, W.; Thordarson, P.; Gooding, J. J.; Ringer, S. P.; Braet, F. Carbon Nanotubes for Biological and Biomedical Applications. *Nanotechnology*. **2007**, *18*(41), 412001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/41/412001>.
- (200) Lee, C. S.; Cojocar, C. S.; Moujahid, W.; Lebental, B.; Chaigneau, M.; Châtelet, M.;

- Normand, F. Le; Maurice, J. L. Synthesis of Conducting Transparent Few-Layer Graphene Directly on Glass at 450°C. *Nanotechnology* **2012**, *23* (26), 265603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/26/265603>.
- (201) Gautam, M.; Jayatissa, A. H. Gas Sensing Properties of Graphene Synthesized by Chemical Vapor Deposition. *Mater. Sci. Eng. C* **2011**, *31* (7), 1405-1411. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.05.008>.
- (202) José-Yacamán, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendón, L.; Santiesteban, J. G. Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (6), 657-659. <https://doi.org/10.1063/1.108857>.
- (203) Verdaguer, A.; Weis, C.; Oncins, G.; Ketteler, G.; Bluhm, H.; Salmero, M. Growth and Structure of Water on SiO<sub>2</sub> Films on Si Investigated by Kelvin Probe Microscopy and in Situ X-Ray Spectroscopies. *Langmuir* **2007**, *23* (19), 9699-9703. <https://doi.org/10.1021/la700893w>.
- (204) Meng, L.; Fu, C.; Lu, Q. Advanced Technology for Functionalization of Carbon Nanotubes. *Progress in Natural Science*. **2009**, *19* (7), 801-810. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.08.011>.
- (205) Bouanis, F. Z.; Bensifia, M.; Florea, I.; Mahouche-cherghi, S.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Léonard, C.; Yassar, A.; Pribat, D. Non-Covalent Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes with Fe-/Co-Porphyrin and Co-Phthalocyanine for Field-Effect Transistor Applications. *Org. Electron.* **2021**, *96*, 106212. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106212>.
- (206) Zhou, Y.; Fang, Y.; Ramasamy, R. P. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development. *Sensors (Switzerland)*. **2019**, *19* (2), 392. <https://doi.org/10.3390/s19020392>.
- (207) Merhi, A.; Drouet, S.; Kerisit, N.; Paul-Roth, C. O. A Family of Fluorenyl Dendrons for Porphyrin Dendrimers Synthesis. *Tetrahedron* **2012**, *68* (38), 7901-7910. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.07.018>.
- (208) Ethirajan, M.; Chen, Y.; Joshi, P.; Pandey, R. K. The Role of Porphyrin Chemistry in Tumor Imaging and Photodynamic Therapy. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (1), 340-362. <https://doi.org/10.1039/b915149b>.
- (209) Palacin, T.; Le Khanh, H.; Jusselme, B.; Jegou, P.; Filoramo, A.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Campidelli, S. Efficient Functionalization of Carbon Nanotubes with Porphyrin Dendrons via Click Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (42), 15394-15402. <https://doi.org/10.1021/ja906020e>.
- (210) Murakami, H.; Nomura, T.; Nakashima, N. Noncovalent Porphyrin-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes in Solution and the Formation of Porphyrin-Nanotube Nanocomposites. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378* (5-6), 481-485. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01329-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01329-0).
- (211) Sgobba, V.; Aminur Rahman, G. M.; Ehli, C.; Guldi, D. M. Chapter 11. Covalent and Non-Covalent Approaches Toward Multifunctional Carbon Nanotube Materials. **2007**, 329-379. <https://doi.org/10.1039/9781847557711-00329>.
- (212) Şenocak, A.; Demirbaş, E.; Durmuş, M. Phthalocyanine-Nanocarbon Materials and Their Composites: Preparation, Properties, and Applications. In *Nanocarbon and its Composites: Preparation, Properties and Applications*; **2019**, 677-709. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102509-3.00023-7>.
- (213) Dai, Y.; Ruan, X.; Yan, Z.; Yang, K.; Yu, M.; Li, H.; Zhao, W.; He, G. Imidazole Functionalized Graphene Oxide/PEBAX Mixed Matrix Membranes for Efficient CO<sub>2</sub> Capture. *Sep. Purif. Technol.* **2016**, *166*, 171-180. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.038>.
- (214) Gevaerd, A.; Blaskiewicz, S. F.; Zarbin, A. J. G.; Orth, E. S.; Bergamini, M. F.;

- Marcolino-Junior, L. H. Nonenzymatic Electrochemical Sensor Based on Imidazole-Functionalized Graphene Oxide for Progesterone Detection. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *112*, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.044>.
- (215) Garg, N.; Kumar, M.; Kumari, N.; Deep, A.; Sharma, A. L. Chemoresistive Room-Temperature Sensing of Ammonia Using Zeolite Imidazole Framework and Reduced Graphene Oxide (ZIF-67/ RGO) Composite. *ACS Omega* **2020**, *5* (42), 27492-27501. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03981>.
- (216) Demir-Cakan, R.; Makowski, P.; Antonietti, M.; Goettmann, F.; Titirici, M. M. Hydrothermal Synthesis of Imidazole Functionalized Carbon Spheres and Their Application in Catalysis. *Catal. Today* **2010**, *150* (1–2), 115-118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.003>.
- (217) Li, Y.; Li, G.; Wang, X.; Zhu, Z.; Ma, H.; Zhang, T.; Jin, J. Poly(Ionic Liquid)-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes for Sub-Ppb Detection of CO<sub>2</sub>. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (66), 8222-8224. <https://doi.org/10.1039/c2cc33365a>.
- (218) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalieri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; Kirtman, B. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8* (4), e1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- (219) Paier, J.; Marsman, M.; Kresse, G. Why Does the B3LYP Hybrid Functional Fail for Metals? *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (2), 024103. <https://doi.org/10.1063/1.2747249>.
- (220) Dai, J.; Yuan, J.; Giannozzi, P. Gas Adsorption on Graphene Doped with B, N, Al, and S: A Theoretical Study. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (23), 232105. <https://doi.org/10.1063/1.3272008>.
- (221) Wu, X.; Zeng, X. C. Periodic Graphene Nanobuds. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 250-256. <https://doi.org/10.1021/nl802832m>.
- (222) Suggs, K.; Reuven, D.; Wang, X. Q. Electronic Properties of Cycloaddition-Functionalized Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (8), 3313-3317. <https://doi.org/10.1021/jp111637b>.
- (223) Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J. A Complete Basis Set Model Chemistry. I. The Total Energies of Closed-Shell Atoms and Hydrides of the First-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (4), 2193-2218. <https://doi.org/10.1063/1.455064>.
- (224) Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. II. Open-Shell Systems and the Total Energies of the First-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (9), 6081-6090. <https://doi.org/10.1063/1.460447>.
- (225) Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. A New ONIOM Implementation in Gaussian98. Part I. The Calculation of Energies, Gradients, Vibrational Frequencies and Electric Field Derivatives. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *461–462*. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00475-8).
- (226) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.;

- Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian16 (Revision A.03), Gaussian Inc. Wallingford CT. *Gaussian16 (Revision A.03)*. 2016.
- (227) Chai, J. Da; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615-6620. <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
- (228) Chen, Z.; Li, Y.; He, Z.; Xu, Y.; Yu, W. Theoretical Investigations on Charge Transport Properties of Tetrabenz[a,d,j,m]Coronene Derivatives Using Different Density Functional Theory Functionals (B3LYP, M06-2X, and WB97XD). *J. Chem. Res.* **2019**, *48* (7–8), 293-303. <https://doi.org/10.1177/1747519819861626>.
- (229) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33* (5), 580-592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (230) Kratzer, P.; Neugebauer, J. The Basics of Electronic Structure Theory for Periodic Systems. *Frontiers in Chemistry*. **2019**, *7*, 106. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00106>.
- (231) Turi, L.; Dannenberg, J. J. Correcting for Basis Set Superposition Error in Aggregates Containing More than Two Molecules: Ambiguities in the Calculation of the Counterpoise Correction. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (11), 2488-2490. <https://doi.org/10.1021/j100113a002>.
- (232) Baskin, Y.; Meyer, L. Lattice Constants of Graphite at Low Temperatures. *Phys. Rev.* **1955**, *100* (2), 544. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.544>.
- (233) Demichelis, R.; Noël, Y.; Darco, P.; Rérat, M.; Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. Properties of Carbon Nanotubes: An Ab Initio Study Using Large Gaussian Basis Sets and Various DFT Functionals. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (18), 8876-8885. <https://doi.org/10.1021/jp110704x>.
- (234) Matsuda, Y.; Tahir-Kheli, J.; Goddard, W. A. Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (19), 2946-2950. <https://doi.org/10.1021/jz100889u>.
- (235) Maultzsch, J.; Telg, H.; Reich, S.; Thomsen, C. Radial Breathing Mode of Single-Walled Carbon Nanotubes: Optical Transition Energies and Chiral-Index Assignment. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72* (20), 205438. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.205438>.
- (236) Dalbouha, S.; Prakash, M.; Timón, V.; Komaha, N.; Hochlaf, M.; Senent, M. L. Explicitly Correlated Interaction Potential Energy Profile of Imidazole + CO<sub>2</sub> Complex. *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134* (5), 1-10. <https://doi.org/10.1007/s00214-015-1657-z>.
- (237) Prakash, M.; Mathivon, K.; Benoit, D. M.; Chambaud, G.; Hochlaf, M. Carbon Dioxide Interaction with Isolated Imidazole or Attached on Gold Clusters and Surface: Competition between  $\sigma$  H-Bond and  $\pi$  Stacking Interaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (24), 12503-12509. <https://doi.org/10.1039/c4cp01292e>.
- (238) Svensson, M.; Humbel, S.; Morokuma, K. Energetics Using the Single Point IMOMO (Integrated Molecular Orbital+molecular Orbital) Calculations: Choices of Computational Levels and Model System. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105* (9), 3654-3661. <https://doi.org/10.1063/1.472235>.
- (239) Morokuma, K. ONIOM and Its Applications to Material Chemistry and Catalyses. In *Bulletin of the Korean Chemical Society*. **2003**, *24* (6), 797-801. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2003.24.6.797>.
- (240) Cabrera-Sanfelix, P. Adsorption and Reactivity of CO<sub>2</sub> on Defective Graphene Sheets. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (2), 493-498. <https://doi.org/10.1021/jp807087y>.
- (241) Takeuchi, K.; Yamamoto, S.; Hamamoto, Y.; Shiozawa, Y.; Tashima, K.; Fukidome,

- H.; Koitaya, T.; Mukai, K.; Yoshimoto, S.; Suemitsu, M.; Morikawa, Y.; Yoshinobu, J.; Matsuda, I. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Graphene: A Combined TPD, XPS, and VdW-DF Study. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (5), 2807-2814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11373>.
- (242) Zhao, J.; Buldum, A.; Han, J.; Lu, J. P. Gas Molecule Adsorption in Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles. *Nanotechnology* **2002**, *13* (2), 195. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/2/312>.
- (243) De Lara-Castells, M. P.; Bartolomei, M.; Mitrushchenkov, A. O.; Stoll, H. Transferability and Accuracy by Combining Dispersionless Density Functional and Incremental Post-Hartree-Fock Theories: Noble Gases Adsorption on Coronene/Graphene/Graphite Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (19), 194701. <https://doi.org/10.1063/1.4935511>.
- (244) del Castillo, R. M.; Calles, A. G.; Espejel-Morales, R.; Hernández-Coronado, H. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Graphene Surface Modified with Defects. *Comput. Condens. Matter* **2018**, *16*, e00315. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.e00315>.
- (245) Bensifia, M.; Bouanis, F.; Léonard, C. Imidazole Functionalized Graphene and Carbon Nanotubes for CO<sub>2</sub> Detection. *J. Mol. Struct.* **2022**, *1259*, 132719. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2022.132719>.
- (246) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. ; Vouris, P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure and Applications. *Springer Publ. New York* **2001**, *80*.
- (247) Li, D.; Kaner, R. B. Materials Science: Graphene-Based Materials. *Science*. **2008**, *320* (5880), 1170-1171. <https://doi.org/10.1126/science.1158180>.
- (248) Xu, Y.; Liu, Z.; Zhang, X.; Wang, Y.; Tian, J.; Huang, Y.; Ma, Y.; Zhang, X.; Chen, Y. A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (12), 1275-1279. <https://doi.org/10.1002/adma.200801617>.
- (249) Zhang, X.; Feng, Y.; Tang, S.; Feng, W. Preparation of a Graphene Oxide-Phthalocyanine Hybrid through Strong  $\pi$ - $\pi$  Interactions. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (1), 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.007>.
- (250) Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. *Chem. Rec.* **2008**, *8* (2), 75-97. <https://doi.org/10.1002/tcr.20139>.
- (251) Campidelli, S.; Ballesteros, B.; Filoramo, A.; Díaz, D. D.; De La Torre, G.; Torres, T.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Kiessling, D.; Werner, F.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Cioffi, C.; Prato, M.; Bourgoin, J. P. Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via "Click Chemistry." *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (34), 11503-11509. <https://doi.org/10.1021/ja8033262>.
- (252) Kim, S. J.; Song, W.; Kim, S.; Kang, M. A.; Myung, S.; Sook Lee, S.; Lim, J.; An, K. S. Tunable Functionalization of Graphene Nanosheets for Graphene-Organic Hybrid Photodetectors. *Nanotechnology* **2016**, *27* (7), 075709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/7/075709>.
- (253) Sprafke, J. K.; Stranks, S. D.; Warner, J. H.; Nicholas, R. J.; Anderson, H. L. Noncovalent Binding of Carbon Nanotubes by Porphyrin Oligomers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *123* (10), 2361-2364. <https://doi.org/10.1002/anie.201007295>.
- (254) Lee, Y.; Yu, S. H.; Jeon, J.; Kim, H.; Lee, J. Y.; Kim, H.; Ahn, J. H.; Hwang, E.; Cho, J. H. Hybrid Structures of Organic Dye and Graphene for Ultrahigh Gain Photodetectors. *Carbon N. Y.* **2015**, *88*, 165-172. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.02.071>.
- (255) Biesaga, M.; Pyrzyńska, K.; Trojanowicz, M. Porphyrins in Analytical Chemistry. A Review. *Talanta*. **2000**, *51* (2), 209-224. <https://doi.org/10.1016/S0039->

- 9140(99)00291-X.
- (256) Kong, J.; Cassell, A. M.; Dai, H. Chemical Vapor Deposition of Methane for Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292* (4–6), 567-574. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00745-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00745-3).
- (257) Bouanis, F. Z.; Florea, I.; Bouanis, M.; Muller, D.; Nyassi, A.; Le Normand, F.; Pribat, D. Diameter Controlled Growth of SWCNTs Using Ru as Catalyst Precursors Coupled with Atomic Hydrogen Treatment. *Chem. Eng. J.* **2018**, *332*, 92-101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.073>.
- (258) Penza, M.; Antolini, F.; Antisari Vittori, M. Carbon Nanotubes as SAW Chemical Sensors Materials. *Sensors Actuators, B Chem.* **2004**, *100* (1–2), 47-59. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.019>.
- (259) Zhang, T.; Mubeen, S.; Myung, N. V.; Deshusses, M. A. Recent Progress in Carbon Nanotube-Based Gas Sensors. *Nanotechnology.* **2008**, *19* (33), 332001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/332001>.
- (260) Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. M. Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on Graphene: A First-Principles Study. *Phys. Rev. B* **2008**, *77* (12), 125416.
- (261) Ding, L.; Tselev, A.; Wang, J.; Yuan, D.; Chu, H.; McNicholas, T. P.; Li, Y.; Liu, J. Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (2), 800-805. <https://doi.org/10.1021/nl803496s>.
- (262) Drescher, D.; Kneipp, J. Nanomaterials in Complex Biological Systems: Insights from Raman Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (17), 5780-5799. <https://doi.org/10.1039/c2cs35127g>.
- (263) Kürti, J.; Zólyomi, V.; Kertesz, M.; Sun, G. The Geometry and the Radial Breathing Mode of Carbon Nanotubes: Beyond the Ideal Behaviour. *New J. Phys.* **2003**, *5* (1), 125. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/125>.
- (264) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon.* **2002**, *40* (12), 2043-2061. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00066-0).
- (265) Campos, R.; Machado, G.; Cerqueira, M. F.; Borme, J.; Alpuim, P. Wafer Scale Fabrication of Graphene Microelectrode Arrays for the Detection of DNA Hybridization. *Microelectron. Eng.* **2018**, *189*, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.12.015>.
- (266) Hsieh, Y. P.; Wang, Y. W.; Ting, C. C.; Wang, H. C.; Chen, K. Y.; Yang, C. C. Effect of Catalyst Morphology on the Quality of CVD Grown Graphene. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*. <https://doi.org/10.1155/2013/393724>.
- (267) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. Noncovalent Interactions of Molecules with Single Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 637-659. <https://doi.org/10.1039/b507451g>.
- (268) Guldi, D. M.; Rahman, G. M. A.; Jux, N.; Tagmatarchis, N.; Prato, M. Integrating Single-Wall Carbon Nanotubes into Donor-Acceptor Nanohybrids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (41), 5526-5530. <https://doi.org/10.1002/anie.200461217>.
- (269) Casiraghi, C.; Hartschuh, A.; Qian, H.; Pliscanec, S.; Georgia, C.; Fasoli, A.; Novoselov, K. S.; Basko, D. M.; Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **2009**, *9* (4), 1433-1441. <https://doi.org/10.1021/nl8032697>.
- (270) Das, A.; Pisana, S.; Chakraborty, B.; Piscanec, S.; Saha, S. K.; Waghmare, U. V.; Novoselov, K. S.; Krishnamurthy, H. R.; Geim, A. K.; Ferrari, A. C.; Sood, A. K. Monitoring Dopants by Raman Scattering in an Electrochemically Top-Gated Graphene Transistor. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (4), 210-215. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>.
- (271) Voggu, R.; Das, B.; Rout, C. S.; Rao, C. N. R. Effects of Charge Transfer Interaction of

- Graphene with Electron Donor and Acceptor Molecules Examined Using Raman Spectroscopy and Cognate Techniques. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (47), 472204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/47/472204>.
- (272) Sagara, T.; Fukuda, M.; Nakashima, N. Electroreflectance Study of Hemin Adsorbed on a HOPG Electrode: Estimation of Molecular Orientation and Analysis of Nonfaradaic Electroreflectance Signal Due to the Stark Effect. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (3), 521-527. <https://doi.org/10.1021/jp9713928>.
- (273) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3190-3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (274) Comini, E.; Yubao, L.; Brando, Y.; Sberveglieri, G. Gas Sensing Properties of MoO<sub>3</sub> Nanorods to CO and CH<sub>3</sub>OH. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407* (4–6), 368-371. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.03.116>.
- (275) Ferroni, M.; Guidi, V.; Martinelli, G.; Sacerdoti, M.; Nelli, P.; Sberveglieri, G. MoO<sub>3</sub>-Based Sputtered Thin Films for Fast NO<sub>2</sub> Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **1998**, *48* (1–3), 285-288. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00057-4).
- (276) Shirley, D. A. High-Resolution x-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5* (12), 4709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- (277) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; **2003**. <https://doi.org/10.1002/0470867930>.
- (278) Moulder, J. F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard- John F. Moulder - Google Books. *Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation.* **1992**, *40*, 221.
- (279) Rumble, J. R.; Bickham, D. M.; Powell, C. J. The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. *Surf. Interface Anal.* **1992**, *19* (1–12), 241-246. <https://doi.org/10.1002/sia.740190147>.
- (280) Bouanis, F. Z.; Cojocaru, C. S.; Huc, V.; Norman, E.; Chaigneau, M.; Maurice, J. L.; Mallah, T.; Pribat, D. Direct Synthesis and Integration of Individual, Diameter-Controlled Single-Walled Nanotubes (SWNTs). *Chem. Mater.* **2014**, *26* (17), 5074-5082. <https://doi.org/10.1021/cm502282x>.
- (281) Jung, Y. J.; Wei, B.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Homma, Y.; Prabhakaran, K.; Ogino, T. Mechanism of Selective Growth of Carbon Nanotubes on SiO<sub>2</sub>/Si Patterns. *Nano Lett.* **2003**, *3* (4), 561-564. <https://doi.org/10.1021/nl034075n>.
- (282) Chen, W.; Liu, Y.; Qin, Z.; Wu, Y.; Li, S.; Ai, P.; Tiemann, M. A Single Eu-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanobelt Device for Selective H<sub>2</sub>S Detection. **2015**, *15* (12), 29950-29957. <https://doi.org/10.3390/s151229775>.
- (283) Kim, J. H.; Mirzaei, A.; Kim, J. Y.; Lee, J. H.; Kim, H. W.; Hishita, S.; Kim, S. S. Enhancement of Gas Sensing by Implantation of Sb-Ions in SnO<sub>2</sub> Nanowires. *Sensors Actuators B Chem.* **2020**, *304*, 127307. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2019.127307>.
- (284) Septiani, N. L. W.; Yuliarto, B. Review—The Development of Gas Sensor Based on Carbon Nanotubes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (3), B97. <https://doi.org/10.1149/2.0591603jes>.
- (285) Tsujita, W.; Yoshino, A.; Ishida, H.; Moriiizumi, T. Gas Sensor Network for Air-Pollution Monitoring. *Sensors Actuators B Chem.* **2005**, *110* (2), 304–311. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2005.02.008>.
- (286) Marinković, Z.; Gugliandolo, G.; Latino, M.; Campobello, G.; Crupi, G.; Donato, N. Characterization and Neural Modeling of a Microwave Gas Sensor for Oxygen Detection Aimed at Healthcare Applications†. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20* (24), 7150. <https://doi.org/10.3390/s20247150>.

- (287) [www.epa.gov/iaq/co.html](http://www.epa.gov/iaq/co.html).
- (288) Mirzaei, A.; Park, S.; Sun, G. J.; Kheel, H.; Lee, C. CO Gas Sensing Properties of In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and TeO<sub>2</sub> Composite Nanoparticle Sensors. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *305*, 130–138. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.11.044>.
- (289) Neri, G.; Bonavita, A.; Micali, G.; Rizzo, G.; Callone, E.; Carturan, G. Resistive CO Gas Sensors Based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and InSnO<sub>x</sub> Nanopowders Synthesized via Starch-Aided Sol–Gel Process for Automotive Applications. *Sensors Actuators B Chem.* **2008**, *132* (1), 224–233. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2008.01.030>.
- (290) Marquis, B. T.; Vetelino, J. F. A Semiconducting Metal Oxide Sensor Array for the Detection of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>. *Sensors Actuators, B Chem.* **2001**, *77* (1–2), 100–110. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00680-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00680-3).
- (291) Guo, L.; Hao, Y. W.; Li, P. L.; Song, J. F.; Yang, R. Z.; Fu, X. Y.; Xie, S. Y.; Zhao, J.; Zhang, Y. L. Improved NO<sub>2</sub> Gas Sensing Properties of Graphene Oxide Reduced by Two-Beam-Laser Interference. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23091-1>.
- (292) Di Natale, C.; Paolesse, R.; Martinelli, E.; Capuano, R. Solid-State Gas Sensors for Breath Analysis: A Review. *Analytica Chimica Acta.* **2014**, *824*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.03.014>.
- (293) Chen, J.; Liu, H.; Weimer, W. A.; Halls, M. D.; Waldeck, D. H.; Walker, G. C. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (31), 9034–9035. <https://doi.org/10.1021/ja026104m>.
- (294) Zhao, J.; Lu, J. P.; Han, J.; Yang, C. K. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes by Aromatic Organic Molecules. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82* (21), 3746–3748. <https://doi.org/10.1063/1.1577381>.
- (295) Gotovac, S.; Honda, H.; Hattori, Y.; Takahashi, K.; Kanoh, H.; Kaneko, K. Effect of Nanoscale Curvature of Single-Walled Carbon Nanotubes on Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Lett.* **2007**, *7* (3), 583–587. <https://doi.org/10.1021/nl0622597>.
- (296) Ghosh, A.; Rao, K. V.; Voggu, R.; George, S. J. Non-Covalent Functionalization, Solubilization of Graphene and Single-Walled Carbon Nanotubes with Aromatic Donor and Acceptor Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *488* (4–6), 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.02.021>.
- (297) Wang, X.; Li, X.; Zhang, L.; Yoon, Y.; Weber, P. K.; Wang, H.; Guo, J.; Dai, H. N-Doping of Graphene through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science* (80). **2009**, *324* (5928), 768–771. <https://doi.org/10.1126/science.1170335>.
- (298) Zhang, Y. H.; Zhou, K. G.; Xie, K. F.; Zeng, J.; Zhang, H. L.; Peng, Y. Tuning the Electronic Structure and Transport Properties of Graphene by Noncovalent Functionalization: Effects of Organic Donor, Acceptor and Metal Atoms. *Nanotechnology* **2010**, *21* (6), 065201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/6/065201>.
- (299) Karl M., K.; Kevin, M. S.; Roger, G. *The Porphyrin Handbook: Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry, Volume 3*; 2000; Vol. 3.
- (300) Dong, X.; Shi, Y.; Zhao, Y.; Chen, D.; Ye, J.; Yao, Y.; Gao, F.; Ni, Z.; Yu, T.; Shen, Z.; Huang, Y.; Chen, P.; Li, L. J. Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (13), 135501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.135501>.
- (301) Karachevtsev, V. A.; Zarudnev, E. S.; Stepanian, S. G.; Glamazda, A. Y.; Karachevtsev, M. V.; Adamowicz, L. Raman Spectroscopy and Theoretical Characterization of Nanohybrids of Porphyrins with Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (39), 16215–16222. <https://doi.org/10.1021/jp104093q>.

- (302) Karachevtsev, V. A.; Stepanian, S. G.; Karachevtsev, M. V.; Adamowicz, L. Graphene Induced Molecular Flattening of Meso-5,10,15,20-Tetraphenyl Porphyrin: DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *Comput. Theor. Chem.* **2018**, *1133*, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.04.009>.
- (303) Chang, Y. H.; Kim, H.; Kahng, S. J.; Kim, Y. H. Axial Coordination and Electronic Structure of Diatomic NO, CO, and O<sub>2</sub> Molecules Adsorbed onto Co-Tetraphenylporphyrin on Au(111), Ag(111), and Cu(111): A Density-Functional Theory Study. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (42), 16673-16681. <https://doi.org/10.1039/c6dt01965j>.
- (304) Liao, M. S.; Scheiner, S. Electronic Structure and Bonding in Metal Porphyrins, Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (1), 205-219. <https://doi.org/10.1063/1.1480872>.
- (305) Ammar, H. Y.; Badran, H. M. Effect of CO Adsorption on Properties of Transition Metal Doped Porphyrin: A DFT and TD-DFT Study. *Heliyon* **2019**, *5* (10), e02545. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02545>.
- (306) Bouanis, F.; Bensifia, M.; Florea, I.; Mahouche-Chergui, S.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Léonard, C.; Yassar, A.; Pribat, D. Raw and Processed Data Used in Non-Covalent Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes with Co-Porphyrin and Co-Phthalocyanine and Its Effect on Field-Effect Transistor Characteristics. *Data Br.* **2021**, *38*, 107366. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2021.107366>.
- (307) Gordeev, E. G.; Polynski, M. V.; Ananikov, V. P. Fast and Accurate Computational Modeling of Adsorption on Graphene: A Dispersion Interaction Challenge. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (43), 18815-18821. <https://doi.org/10.1039/c3cp53189a>.
- (308) Tanaka, T.; Osuka, A. Conjugated Porphyrin Arrays: Synthesis, Properties and Applications for Functional Materials. *Chemical Society Reviews.* **2015**, *5* (10), 943-969. <https://doi.org/10.1039/c3cs60443h>.
- (309) Luck, R. L. A Review of: "Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function." *Mater. Manuf. Process.* **1999**, *14* (3), 450-451. <https://doi.org/10.1080/10426919908907573>.
- (310) Harvey, J. N. DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. **2004**, 151-184. <https://doi.org/10.1007/b97939>.
- (311) Baker, J. An Investigation of the Annihilated Unrestricted Hartree-Fock Wave Function and Its Use in Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (3), 1789-1795. <https://doi.org/10.1063/1.457084>.
- (312) Nakashima, H.; Hasegawa, J. Y.; Nakatsuji, H. On the O<sub>2</sub> Binding of Fe-Porphyrin, Fe-Porphycene, and Fe-Corrphycene Complexes. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (12), 1363-1372. <https://doi.org/10.1002/jcc.20447>.
- (313) Groenhof, A. R.; Swart, M.; Ehlers, A. W.; Lammertsma, K. Electronic Ground States of Iron Porphyrin and of the First Species in the Catalytic Reaction Cycle of Cytochrome P450s. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (15), 3411-3417. <https://doi.org/10.1021/jp0441442>.
- (314) El-Gharkawy, E.-S. R. H.; Ammar, H. Y. Adsorption of CO on TM-Deposited (MgO) 12 Nano-Cage (TM = Ni, Pd and Pt): A Study on Electronic Properties . *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2018**, *13* (4), 546-553. <https://doi.org/10.1166/jno.2018.2163>.
- (315) Hill, J. R.; Ziegler, C. J.; Suslick, K. S.; Dlott, D. D.; Rella, C. W.; Fayer, M. D. Tuning the Vibrational Relaxation of CO Bound to Heme and Metalloporphyrin Complexes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (46), 18023-18032. <https://doi.org/10.1021/jp961418f>.
- (316) Koopmans, T. Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den

- Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1* (1–6), 104-113.  
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90011-2](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90011-2).
- (317) Roy, D. R.; Shah, E. V.; Mondal Roy, S. Optical Activity of Co-Porphyrin in the Light of IR and Raman Spectroscopy: A Critical DFT Investigation. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *190*, 121-128.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.069>.
- (318) Nakamura, K.; Kitaoka, Y.; Akiyama, T.; Ito, T.; Weinert, M.; Freeman, A. J. Constraint Density Functional Calculations for Multiplets in a Ligand-Field Applied to Fe-Phthalocyanine. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85* (23), 235129. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235129>.
- (319) Orellana, W.; Correa, J. D. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes and Graphene with Tetraphenylporphyrins: Stability and Optical Properties from Ab Initio Calculations. *J. Mater. Sci.* **2014**, *50* (2), 898-905. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8650-0>.
- (320) Basiuk, E. V.; Huerta, L.; Basiuk, V. A. Noncovalent Bonding of 3d Metal(II) Phthalocyanines with Single-Walled Carbon Nanotubes: A Combined DFT and XPS Study. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *470*, 622-630.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.159>.
- (321) Basiuk, E. V.; Basiuk, V. A.; Santiago, P.; Puente-Lee, I. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Porphyrins: Meso-Tetraphenylporphine and Its Transition Metal Complexes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7* (4–5), 1530-1538. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.337>.
- (322) Santucci, S.; Picozzi, S.; Di Gregorio, F.; Lozzi, L.; Cantalini, C.; Valentini, L.; Kenny, J. M.; Delley, B. NO<sub>2</sub> and CO Gas Adsorption on Carbon Nanotubes: Experiment and Theory. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (20), 10904-10910.  
<https://doi.org/10.1063/1.1619948>.
- (323) Nardelli, M. B. A Density-Functional Study of van Der Waals Forces: He Interaction with a Semiconductor Surface. *Solid State Commun.* **1996**, *97* (3), 215-219.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00649-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00649-4).
- (324) Peng, S.; Cho, K.; Qi, P.; Dai, H. Ab Initio Study of CNT NO<sub>2</sub> Gas Sensor. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387* (4–6), 271-276. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.026>.
- (325) Touzeau, J.; Barbault, F.; Maurel, F.; Seydou, M. Insights on Porphyrin-Functionalized Graphene: Theoretical Study of Substituent and Metal-Center Effects on Adsorption. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *713*, 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.10.046>.
- (326) Kaur, H.; Shukla, N.; Srivastava, R.; Arora, B. Dispersion Coefficients for Physisorption of Heavy Ions and Atoms with Graphene and Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. A* **2021**, *104* (1), 012806. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.104.012806>.
- (327) Dieng, M.; Bensifia, M.; Borme, J.; Florea, I.; Abreu, C. M.; Jama, C.; Léonard, C.; Alpuim, P.; Pribat, D.; Yassar, A.; Bouanis, F. Z. Wet-Chemical Noncovalent Functionalization of CVD Graphene: Molecular Doping and Its Effect on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistor. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (9), 4522–4533.
- (328) Zhang, Y. H.; Chen, Y. Bin; Zhou, K. G.; Liu, C. H.; Zeng, J.; Zhang, H. L.; Peng, Y. Improving Gas Sensing Properties of Graphene by Introducing Dopants and Defects: A First-Principles Study. *Nanotechnology* **2009**, *20* (18), 185504.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/18/185504>.
- (329) Chen, Y.; Gao, B.; Zhao, J. X.; Cai, Q. H.; Fu, H. G. Si-Doped Graphene: An Ideal Sensor for NO- or NO<sub>2</sub>-Detection and Metal-Free Catalyst for N<sub>2</sub>O-Reduction. *J. Mol. Model.* **2012**, *18* (5), 2043-2054. <https://doi.org/10.1007/s00894-011-1226-x>.
- (330) Rad, A. S.; Abedini, E. Chemisorption of NO on Pt-Decorated Graphene as Modified Nanostructure Media: A First Principles Study. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *360*, 1041-1046.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.126>.
- (331) Zhang, Y.; Zhang, D.; Liu, C. Novel Chemical Sensor for Cyanides: Boron-Doped Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 4671-4674. <https://doi.org/10.1021/jp0602272>.
- (332) Zhao, Q.; Nardelli, M. B.; Lu, W.; Bernholc, J. Carbon Nanotube-Metal Cluster Composites: A New Road to Chemical Sensors? *Nano Lett.* **2005**, *5* (5), 847-851. <https://doi.org/10.1021/nl050167w>.
- (333) Crewe, A. V.; Wall, J.; Welter, L. M. A High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscope. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39* (13), 5861-5868. <https://doi.org/10.1063/1.1656079>.
- (334) Jiao, L.; Fan, B.; Xian, X.; Wu, Z.; Zhang, J.; Liu, Z. Creation of Nanostructures with Poly(Methyl Methacrylate)-Mediated Nanotransfer Printing. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12612-12613. <https://doi.org/10.1021/ja805070b>.
- (335) Loisel, L.; Florea, I.; Cojocar, C. S.; Tay, B. K.; Lebental, B. Oxidation-Based Continuous Laser Writing in Vertical Nano-Crystalline Graphite Thin Films. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep26224>.
- (336) Thomsen, C.; Reich, S.; Maultzsch, J. Resonant Raman Spectroscopy of Nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* **2004**, *362* (1824), 2337-2359. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1444>.
- (337) Bokobza, L.; Bruneel, J. L.; Couzi, M. Raman Spectroscopy as a Tool for the Analysis of Carbon-Based Materials (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Multilayer Graphene and Multiwall Carbon Nanotubes) and of Some of Their Elastomeric Composites. *Vib. Spectrosc.* **2014**, *74*, 57-63. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.07.009>.
- (338) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1* (1), 89-108. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919>.
- (339) Jorio, A.; Saito, R. Raman Spectroscopy for Carbon Nanotube Applications. *J. Appl. Phys.* **2021**, *129* (2), 021102. <https://doi.org/10.1063/5.0030809>.
- (340) Hodkiewicz, J. Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy. *Thermo Sci.* **2010**.
- (341) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron-Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1-2), 47-57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- (342) Bandow, S.; Asaka, S.; Saito, Y.; Rao, A. M.; Grigorian, L.; Richter, E.; Eklund, P. C. Effect of the Growth Temperature on the Diameter Distribution and Chirality of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (17), 3779. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3779>.
- (343) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.

## Liste des publications

Bouanis, F.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Mahouche-Chergui, S.; **Bensifia, M.**; Léonard, C.; O. Mitrushchenkov, A.; Nicolas, X.; Trouette, B.; Atallah, G. H.; Vincent, S. Détection et Suivi de Petites Molécules Polluantes Dans l'air Ambiant. *Actual. Chim. N* 453, 25–30.

Bouanis, F. Z.; **Bensifia, M.**; Florea, I.; Mahouche-chergui, S.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Léonard, C.; Yassar, A.; Pribat, D. Non-Covalent Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes with Fe-/Co-Porphyrin and Co-Phthalocyanine for Field-Effect Transistor Applications. *Org. Electron.* **2021**, 96, 106212.

**Bensifia, M.**; Bouanis, F.; Léonard, C. Imidazole Functionalized Graphene and Carbon Nanotubes for CO<sub>2</sub> Detection. *J. Mol. Struct.* **2022**, 1259, 132719.

Bouanis, F.; **Bensifia, M.**; Florea, I.; Mahouche-Chergui, S.; Carbonnier, B.; Grande, D.; Léonard, C.; Yassar, A.; Pribat, D. Raw and Processed Data Used in Non-Covalent Functionalization of Single Walled Carbon Nanotubes with Co-Porphyrin and Co-Phthalocyanine and Its Effect on Field-Effect Transistor Characteristics. *Data Br.* **2021**, 38, 107366.

Dieng, M.; **Bensifia, M.**; Borme, J.; Florea, I.; Abreu, C. M.; Jama, C.; Léonard, C.; Alpuim, P.; Pribat, D.; Yassar, A.; Bouanis, F. Z. Wet-Chemical Noncovalent Functionalization of CVD Graphene: Molecular Doping and Its Effect on Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistor. *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126 (9), 4522–4533.

## Liste des Figures

### Chapitre 1

Figure 1.2 : Schéma montrant la variation du niveau de Fermi du graphène lors d'un dopage de type n et p.

### Chapitre 2

Figure 2.8 : structure cristallographique du graphène, 1. réseau direct, les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et les deux atomes A et B représentent le réseau de Bravais, les  $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$  et  $\vec{\delta}_3$  sont les vecteurs voisins les plus proches, 2. réseau réciproque du graphène. Les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  représentent la première zone de Brillouin.

Figure 2.9 : a. réseau réciproque du graphène, tracé à partir des deux vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$ . b. calcul DFT (PBE0-D3/pob-TZVP) de la structure de bandes suivant le parcours  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  de la cellule unitaire d'un plan de graphène isolé. Le niveau de Fermi est à 0 eV (droite en rouge). Les flèches bleue, verte et rouge indiquent les bandes  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\pi^*$  respectivement. Les bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  se touchent au point K.

Figure 2.10: représentation en 3D de la surface de Fermi du graphène obtenue par la méthode des liaisons fortes<sup>134</sup>. Le zoom montre le cône de Dirac au point K.

Figure 2.11 : construction des nanotubes de carbone à partir du graphène.

Figure 2.12 : représentations schématiques de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour la construction des deux types de nanotubes de carbone zigzag (8,0) et armchair (5,5).

Figure 2.13 : structures de bandes des nanotubes issues d'un calcul DFT à l'aide du code

CRYTAL17. À gauche : pour un nanotube de carbone armchair (5,5) au niveau PBE-D3/pob-TZVP; À droite : pour un nanotube de carbone zigzag (8,0) au niveau PBE0-D3/pob-TZVP. SWNT (5,5) est métallique ( $\text{gap} = 0 \text{ eV}$ ) et SWNT (8,0) est semi-conducteur avec un  $\text{gap}$  d'environ  $\approx 1.6 \text{ eV}$ .

Figure 2.14: a) représentation de la densité d'états d'un SWNT semi-conducteur. Les flèches indiquent le mécanisme d'absorption et d'émission de la lumière.  $E_{11}$  représente la première transition électronique entre les pics de densité correspondant à la bande de valence  $V_1$  et celle de conduction  $C_1$ ,  $E_{22}$  la deuxième transition, etc...<sup>181</sup>. b) diagramme de Kataura présentant l'énergie de transition en fonction du diamètre des nanotubes de carbone. Les courbes rouges et noires représentent les nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs respectivement<sup>182</sup>.

### Chapitre 3

Figure 3.15 : géométries des nanotubes SWNT(8,0) zigzag et SWNT(5,5) armchair avec deux types de liaisons :  $dc-C$  (a) et  $dc-C$  (c).

Figure 3.16: trois géométries stables du système imidazole- $\text{CO}_2$  obtenues au niveau théorique PBE0-D3/pob-TZVP.

Figure 3.17: orbitales frontières (HOMO et LUMO) des trois géométries stables du système imidazole- $\text{CO}_2$  obtenues au niveau théorique wB97XD/6-31G\*\* à l'aide de GAUSSIAN.

Figure 3.18: la géométrie optimisée de la structure du graphène avec l'addition des hydrogènes aux extrémités, calculée au niveau wB97XD/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

Figure 3.19 : exemples de l'application de la méthode ONIOM où les boules et les traits gris représentent le haut et le bas niveau de calcul, respectivement. (a) sur graphène-imidazole et (b) sur graphène-imidazole- $\text{CO}_2$ . Les géométries optimisées (c) du graphène-imidazole et (d-e) des 2 interactions stables du complexe graphène-imidazole- $\text{CO}_2$ , calculées au niveau ONIOM (wB97XD/6-31G\*\*: $\text{PM6}$ ) à l'aide du code GAUSSIAN.

Figure 3.20 : géométries optimisées des SWNT(5,5) et SWNT(8,0) calculées au niveau wB97XD/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

Figure 3.21 : application de la méthode ONIOM où les boules et les traits gris représentent le haut et le bas niveau de calcul, respectivement. (a) sur le SWNT(8,0)-imidazole- $\text{CO}_2$  et (b) sur le SWNT(5,5)-imidazole- $\text{CO}_2$ . Les géométries optimisées (c) du SWNT(8,0)-imidazole- $\text{CO}_2$  et (d) du SWNT(5,5)-imidazole- $\text{CO}_2$  calculées au niveau ONIOM (wB97XD/6-31G\*\*: $\text{PM6}$ ) à l'aide du code GAUSSIAN.

Figure 3.22 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et PBE-D3/pob-TZVP (pour seulement le SWNT(5,5) incluant tous ses systèmes).

Figure 3.23 : variations des niveaux de Fermi: a) Graphène, graphène- $\text{CO}_2$ , graphène-imidazole et graphène-imidazole- $\text{CO}_2$  au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. b) Graphène, graphène- $\text{CO}_2$ , graphène-imidazole et graphène-imidazole- $\text{CO}_2$  au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP. c) SWNT(5,5), SWNT(5,5)- $\text{CO}_2$ , SWNT(5,5)-imidazole et SWNT(5,5)-imidazole- $\text{CO}_2$  au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, d) SWNT(8,0), SWNT(8,0)- $\text{CO}_2$ , SWNT(8,0)-imidazole et SWNT(8,0)-imidazole- $\text{CO}_2$  au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP.

Figure 3.24 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène- $\text{CO}_2$ , du graphène-imidazole et du graphène-imidazole- $\text{CO}_2$ , (la structure G-III), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-

TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour  $Cp_z$  du graphène, C, N et O (les orbitales  $p_z$  et  $p_y$ ) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Figure 3.25 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, (la structure G-IV), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour  $Cp_z$  du graphène, C, N et O (les orbitales  $p_z$  et  $p_y$ ) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Figure 3.26 : densités totales des états (DOS) du graphène, du graphène-CO<sub>2</sub>, du graphène-imidazole et du graphène-imidazole-CO<sub>2</sub>, (la structure G-V), a) au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, b) au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour  $Cp_z$  du graphène, C, N et O (les orbitales  $p_z$  et  $p_x$ ) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Figure 3.27 : densités totales des états (DOS) (a) du SWNT(5,5), du SWNT(5,5)-CO<sub>2</sub>, du SWNT(5,5)-imidazole et du SWNT(5,5)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE-D3BJ/pob-TZVP, (b) du SWNT(8,0), du SWNT(8,0)-CO<sub>2</sub>, du SWNT(8,0)-imidazole et du SWNT(8,0)-imidazole-CO<sub>2</sub> au niveau PBE0-D3BJ/pob-TZVP. Dans chaque figure, le niveau de Fermi a été placé à 0. Les projections des DOS pour  $Cp_z$  des SWNTs, C, N et O (les orbitales  $p_z$  et  $p_y$ ) du système imidazole+CO<sub>2</sub> sont en violet, bleu, vert, jaune et rouge.

Figure 3.28 : schéma du principe de la fonctionnalisation, a) du SWNT(8,0) et b) du graphène par l'imidazole suivi de la capture du CO<sub>2</sub>.

## Chapitre 4

Figure 4.18 : procédé de synthèse de nanotubes de carbone par d-HFCVD.

Figure 4.19 : protocole de synthèse de SWNTs.

Figure 4.20 : (a) image MEB de SWNTs. (b) image MET de SWNTs. (c-d) caractérisation Raman des SWNTs synthétisés à partir des nanoclusters de Ru. (c) les spectres Raman de la bande G et de la bande D des SWNTs synthétisés. (d) les spectres Raman de mode RBM (Radial Breathing Mode) des SWNTs synthétisés à partir des nanoclusters de Ru à 532 nm.

Figure 4.21 : différentes étapes de synthèse du graphène par CVD sur Cu.

Figure 4.22 : caractérisation structurale de graphène. (a) image MEB, (b) image MET et (c) image AFM.

Figure 4.23 : spectres Raman de feuillets de graphène monocouche et de feuilles de graphène multicouche réalisés avec une excitation de longueur d'onde de 523 nm.

Figure 4.24 : formule semi-développée de la molécule 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (Por-Co).

Figure 4.25: images MEB (a) SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co, (b) graphène après fonctionnalisation par Por-Co.

Figure 4.26: spectres EDX du graphène avant (haut) et après (bas) la fonctionnalisation par Por-Co.

Figure 4.27: (a) image AFM de la surface de graphène après fonctionnalisation par Por-Co. (b) histogrammes de distribution des diamètres des agrégats obtenus.

Figure 4.28 : images MET (a-b) des SWNTs , (c-d) du graphène après fonctionnalisation par Por-Co.

Figure 4.29 : les analyses STEM-EDS effectuées sur le graphène après sa fonctionnalisation par por-Co. (a) image STEM-HAADF de la zone choisie pour réaliser les analyses chimiques (indiquée par une flèche jaune). (b) le spectre correspondant au balayage réalisé dont les couleurs bleu, rose, noir et vert correspondent à la présence d'azote, de cobalt, de carbone et d'oxygène. (c) un zoom de la zone analysée.

Figure 4.30 : modes de respiration radiale (RBM) des SWNTs, (a) spectre avant fonctionnalisation et (b) spectre après fonctionnalisation par Por-Co.

Figure 4.31 : spectres Raman (a) des SWNTs avant fonctionnalisation, (b) des SWNTs après fonctionnalisation par Por-Co (c) du graphène avant fonctionnalisation (d) du graphène après fonctionnalisation par Por-Co. Les spectres montrent la présence de la bande D, G et 2D.

Figure 4.32 : les spectres XPS (a) du graphène, (b) de Por-Co-graphène, (c) C 1s, (d) N 1s et (e) Co2p de Por-Co-graphène.

Figure 4.33 : a) schéma d'un CNFET réalisé grâce aux tapis de nanotubes déposés sur un substrat de Si / SiO<sub>2</sub> (100 nm, back-gated. b) photographie d'une plaque de CNFET, c) photographie d'une partie de ces transistors obtenue par microscopie optique.

Figure 4.34 : les caractéristiques  $I_{ds}$  vs  $V_g$  pour CNTFET (black) et CNTFET avec une Por-Co (vert).  $V_{ds} = 2V$ .

## Chapitre 5

Figure 5.38 : Représentation géométrique de la porphine.

Figure 5.39 : Représentation géométrique de la tétraphénylporphyrine.

Figure 5.40 : Représentation géométrique de la tétraphénylporphyrine avec centre métallique (Me).

Figure 5.41 : Représentation géométrique d'une phtalocyanine avec centre métallique (Me).

Figure 5.42 : géométries optimisées des molécules fonctionnalisantes calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN.

Figure 5.43 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments porphyrines ou phtalocyanines et les gaz (CO et NO) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.44 : géométries optimisées et distances minimales entre les fragments des systèmes du SWNT(8,0) au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.45 : les structures des Pht-Co, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl avant (bâtonnets fins) et après adsorption sur le SWNT(8,0) (billes et bâtonnets).

Figure 5.46 : Les variations du niveau de Fermi pour les complexes SWNT(8,0)+Pht-Co, SWNT(8,0)+Por-Co, SWNT(8,0)+Por-Fe et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.47 : structures électroniques de bandes de SWNT(8,0), SWNT(8,0)+pht-Co, SWNT(8,0)+por-Co, SWNT(8,0)+por-Fe et d-SWNT(8,0)+Por-FeCl pour un vecteur d'onde  $k$

le long de l'axe du nanotube, calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré sur 0 et est représenté par la droite rouge.

Figure 5.48 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Pht-Co (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.49 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Por-Co (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.50 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Fe pour Por-Fe (vert), au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.51 : géométries optimisées et distances minimales entre le SWNT(8,0) fonctionnalisé et les gaz CO et NO au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.52 : les variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption du CO et NO sur a) le SWNT(8,0) vierge, b) SWNT(8,0)+Pht-Co, c) SWNT(8,0)+Por-Co et d) SWNT(8,0)+Por-Fe.

Figure 5.53 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.54 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Pht-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.55 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.56 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.57 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.58 : Les densités totales d'états DOS du SWNT(8,0)+Por-Fe+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE0-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.59 : géométries optimisées du graphène fonctionnalisé au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.60 : les structures des Pht-Co, Pht-Co, Por-Co et Por-Fe avant (bâtonnets fins) et après adsorption sur le graphène (billes et bâtonnets).

Figure 5.61 : structures électroniques des bandes du graphène, graphène+Pht-Co, graphène+Pht-Fe, graphène+Por-Co et graphène+Por-Fe suivant le chemin  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  de la

zone de Brillouin, calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été utilisé comme référence (courbe rouge).

Figure 5.62 : variations des niveaux de Fermi : graphène (utilisé comme référence), Pht-Co+graphène, Pht-Fe+graphène, s-Pht-Fe+graphène, Por-Co+graphène et Por-Fe+graphène au niveau PBE-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.63 : densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Pht-Co (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.64 : densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Co pour Por-Co (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.65 : densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe (noir) et leur projection sur les orbitales p du C (bleu), p du N (mauve), et d du Fe pour Por-Fe (vert), au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.66 : représente, (a) Les sites d'adsorption sur la surface du graphène. (b-d) : les géométries optimisées de l'adsorption de la molécule NO sur le graphène : (b) les 3 configurations de la position A, (c) : les 3 configurations de la position B et (d) : les 4 configurations de la position C. (e-g) : les géométries optimisées de l'adsorption de la molécule CO sur le graphène : (e) les 3 configurations de la position A, (f) : les 3 configurations de la position B et (g) : les 4 configurations de la position C, calculées au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Figure 5.67 : géométries optimisées et distances minimales entre le graphène fonctionnalisé et les gaz (CO et NO) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*.

Figure 5.68 : variations du niveau de Fermi ( $E_f$ ) lors de l'adsorption de CO et NO sur a) le graphène vierge, b) graphène+Pht-Co, c) graphène+Por-Co et d) graphène+Por-Fe.

Figure 5.69 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.70 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Pht-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Pht-Co (bleu), d du Co pour Pht-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.71 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.72 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Co+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Co (bleu), d du Co pour Por-Co (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.73 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe+NO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du N et O pour NO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

Figure 5.74 : Les densités totales d'états DOS du graphène+Por-Fe+CO (noir) et leur projection sur les orbitales p du C et N pour Por-Fe (bleu), d du Co pour Por-Fe (vert), s et p du C et O pour CO (rouge) au niveau PBE-D3/6-31G\*\*. Le niveau de Fermi a été centré à 0.

## Liste des tables

### Chapitre 3

Table 3.6: comparaison des paramètres du graphène et des SWNT(8,0) zigzag et SWNT(5,5) armchair : liaison C-C ( $d_{C-C}$  du graphène,  $d_{C-C(a)}$  d'axe des SWNTs,  $d_{C-C(c)}$  de la circonférence des SWNTs (Å)), diamètre  $d_t$  (Å), paramètre de maille  $a$  (Å), énergie de gap (eV).

Table 3.7 : comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP avec des travaux antérieurs<sup>236237</sup>. Les géométries optimales sont présentées dans la figure 3.2.

Table 3.8: comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir le chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP (pour le SWNT(8,0) et le graphène incluant tous les systèmes) et \*PBE-D3/pob-TZVP (pour le SWNT(5,5) et le graphène incluant tous les systèmes). Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 3.8.

Table 3.9 : les niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 3.2 et 3.8. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO.

Table 3.10 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken aux niveaux théoriques PBE0-D3/pob-TZVP et \*PBE-D3/pob-TZVP. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 3.2 et 3.8.

### Chapitre 4

Table 4.4 : exemple de déplacement Raman pour deux SWNTs avant et après fonctionnalisation par Por-Co.

Table 4.5 : exemple de déplacement des bandes G et 2D du spectre Raman pour deux échantillons de graphène avant et après fonctionnalisation par Por-Co.

Table 4.6 : composition en éléments chimiques par XPS de la surface de graphène après fonctionnalisation par Por-Co.

### Chapitre 5

Table 5.23 : énergies totales des molécules fonctionnalisantes calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

Table 5.24 : orbitales frontières (eV) des molécules Pht-Co, Pht-Fe, Por-Co, Por-Fe et Por-FeCl, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les

géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

Table 5.25 : orbitales  $dz^2$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  en (eV) des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.5.

Table 5.26 : énergies totales des complexes molécules fonctionnalisantes + gaz calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* à l'aide du code GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Table 5.27 : orbitales frontières (eV) des molécules CO et NO, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN.

Table 5.28 : longueurs de liaisons (Å), énergies des orbitales frontières (eV), énergie de l'écart HOMO-LUMO (eV) pour les électrons  $\alpha$  et  $\beta$ , pour les molécules + gaz avant et après leurs interactions, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.6.

Table 5.29 : Orbitales frontières (eV) des molécules Pht-Co, Por-Co et Por-Fe + CO/NO, calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* en utilisant GAUSSIAN. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Table 5.30 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes Pht-Co, Pro-Co et Por-Fe + CO/NO au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Table 5.31 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) (entre Me (centre métallique) de la molécule et l'atome de C ou N suivant le gaz) calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.6.

Table 5.32 : énergies de liaison ( $E_b$  en kJ/mol) (en utilisant l'Eq. 1.54, voir chapitre 1) et distances minimales entre le centre métallique (Me) de la molécule et l'atome C le plus proche du SWNT(8,0) ( $d_m$  en Å) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* des systèmes du SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.7.

Table 5.33 : niveaux de Fermi  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.7. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO et les géométries sont celles des molécules adsorbées.

Table 5.34 : charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken calculées au niveau PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes SWNT(8,0)+molécule. Les géométries optimisées correspondantes sont présentées dans la figure 5.7.

Table 5.35 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et des distances minimales  $d_m$  (Å) (entre Me (centre métallique) de la molécule et l'atome C le plus proche du SWNT(8,0) calculées au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6 et 5.14.

Table 5.36 : les niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE0-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du SWNT(8,0). Les géométries optimisées sont présentées

dans les figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.14. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Table 5.37 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes du SWNT(8,0) aux niveaux théoriques PBE0-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6 et 5.14.

Table 5.38 : énergies de liaison ( $E_b$  en kJ/mol) et distances minimales entre Me (centre métallique) de la molécule et l'atome C le plus proche du nanomatériau ( $d_m$  en Å) aux niveaux théoriques PBE-D3/6-31G\*\* et \*PBE0-D3/p-6-31G\*\* pour les systèmes du graphène, en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1). Les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.22.

Table 5.39 : niveaux de Fermi,  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5 et 5.22. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Table 5.40 : charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes du graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.22.

Table 5.41 : énergies totales  $E_{tot}$  (u.a) et distances minimales  $d_m$  (Å) de toutes les géométries considérées de l'adsorption des gaz NO/CO sur le graphène, calculées au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Toutes les géométries optimisées sont présentées dans la figure 5.29.

Table 5.42 : Comparaison des énergies de liaisons  $E_b$  (kJ/mol) (en utilisant l'Eq 1.54, voir chapitre 1) et distances minimales  $d_m$  (Å) calculées aux niveaux théoriques PBE-D3/6-31G\*\* et \*PBE0-D3/p-6-31G\*\* pour tous les systèmes à base de graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.6, 5.29 et 5.30.

Table 5.43 : niveaux de  $E_f$  (eV), énergies de la bande interdite  $E_g$  (eV) au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\* pour les systèmes à base de graphène. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.5, 5.6, 5.22, 5.29 et 5.30. Pour les molécules, les niveaux de Fermi correspondent aux énergies de l'orbitale HOMO à leurs géométries dans les complexes.

Table 5.44 : la charge nette ( $\Delta q$ ) à partir des analyses de Mulliken pour les systèmes du graphène au niveau théorique PBE-D3/6-31G\*\*. Les géométries optimisées sont présentées dans les figures 5.22, 5.29 et 5.30.

