

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Mathé Informatique et Science de la matière  
Département Science de la matière  
Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA)

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Domaine : Science de la matière Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Appliquée

Présentée par

**DERDARE Meryem**

*Intitulée*

**Étude des propriétés électroniques et catalytiques des  
nanoclusters MC<sub>19</sub> (M = Au et Ir) et MC<sub>23</sub> (M= Mn, V et Pd)**

Soutenue le : 27/11/2022

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mr Cheguetmi Salem

Professeur

Univ. de Guelma

Président

Mr Boudjahem Abdel-Ghani

Professeur

Univ. de Guelma

Encadreur

Mr Abdalhak GHEID

Professeur

Univ. de Souk Ahras

Examineur

Mr Maizi Rafik

MCA

Univ. de Guelma

Examineur

Année Universitaire :2021/2022

---

---

## *Dédicace*

---

---

*A mes très chers parents*

*Pour votre amour...*

*Pour tous vos sacrifices...*

*Pour tous l'enseignement que vous m'avez transmis...*

*En témoignage de mon éternelle reconnaissance.*

*J'espère avoir réalisé aujourd'hui l'un de vos rêves.*

*À mes sœurs et frère Rania, Nesrine et Dhaya*

*En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.*

*Que Dieu vous protège et vous prête bonne santé et longue vie.*

*À mon cher époux*

*Pour tous ton soutien et encouragement, j'exprime ma reconnaissance.*

*A ma chère amie et sœur Yasmine*

*Merci pour ton soutien moral*

*Que Dieu vous bénisse*

*A tous qui me sont chers*

*Que Dieu vous Protège.*

## *Remerciements*

*Louange à Dieu tout puissant et clément qui m'a réussi de poursuivre mes études supérieures, et qui m'a offert la santé et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon Directeur de thèse, le Professeur Abdel-Ghani BOUDJAHM pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.*

*Je remercie vivement monsieur Rachid MERDES, Professeur à l'université de Guelma, et le directeur de laboratoire de chimie appliquée où mon travail a été réalisé, sans oublier Mme Assia BOULTIF ingénieur de notre laboratoire.*

*Je remercie vivement Mr le professeur Salem CHEGUETMI qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*J'associe à ces remerciements Mr Maizi Rafik, maître de conférences à l'université de Guelma et Mr Gheid Abdalhak Professeur à l'université de souk ahras pour avoir accepté d'examiner mon travail, et d'être membres du jury.*

*Je désire en outre remercier tous les membres de l'équipe de catalyse et de laboratoire de 'Chimie Appliquée'.*

*J'exprime aussi mes remerciements à mes amis les plus proches Yasmine, Imène, Bochra, Sonia et Leila de m'avoir aidé chacun à sa manière.*

## *Remerciements*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, mes sœurs (Rania et Nesrine), mon frère (Dhaya eddine) et mon époux, pour leur soutien au cours de ces quatre années et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.*

### المخلص

تمت دراسة الثبات والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لمجموعات  $MC_{19}$  ( $M=Ir,Au,Ru$ ) باستخدام حسابات (DFT) باستخدام طريقة B3LYP. تمت أيضاً دراسة تفاعل مجموعات  $MC_{19}$  مع جزيئات  $NH_3$  و  $NO_2$  و  $N_2O$  من أجل تقييم خصائصها الامتزازية. كشفت النتائج أن جزيئات  $N_2O$  و  $NH_3$  ممتصة جسدياً على سطح  $C_{20}$  ، بينما جزيء  $NO_2$  يتم امتصاصه كيميائياً بقوة. عندما يتم استبدال ذرة كربون بذرة معدنية ( $Ru$ ) أو  $Ir$  أو  $Au$  ، تم تحسين استقرار مجموعات  $RuC_{19}$  و  $AuC_{19}$  ، وبالتالي انخفض استقرار مجموعة  $IrC_{19}$  يؤدي تفاعل جزيء  $N_2O$  على سطح مجموعة  $IrC_{19}$  إلى تفكك جزيء  $N_2O$  إلى  $O^*$  و  $N_2$  بطاقة امتزاز تبلغ - 49.4 كيلو كالوري مول<sup>-1</sup>. يشير هذا إلى أنه يمكن استخدام هذه المجموعة كمحفز نانوي نشط وفعال لتفاعل تحلل أكسيد النيتروز. في المقابل، تم تنفيذ جزيء  $N_2O$  على مجموعتي  $RuC_{19}$  و  $AuC_{19}$  بدون تفكك. علاوة على ذلك، لوحظ تغير كبير في فجوة الطاقة عند تفاعل جزيئات  $N_2O$  و  $NH_3$  مع سطح  $AuC_{19}$  ، مما يعكس حساسية إلكترونية عالية تجاه الجزيئات المذكورة أعلاه. لذلك، يمكن استخدامه كمستشعر فعال للكشف عن جزيئات  $N_2O$  و  $NH_3$ .

في هذه الدراسة، تمت دراسة آلية تفكك  $N_2O$  على سطح مجموعات  $MC_{23}$  ( $M = Mn$  و  $V$  و  $Pd$ ) وحُسبت طاقات التنشيط لكل نظام من أجل العثور على أكثر العناقيد نشاطاً حفزياً في تحلل  $N_2O$ .

**الكلمات الرئيسية:** مجموعات  $MC_{19}$  ، adsorption ، حساسية إلكترونية ، مجموعات  $MC_{23}$  ، تحلل أكسيد النيتروز.

### Résumé

La stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters  $MC_{19}$  ( $M = Ir, Au$  et  $Ru$ ) ont été étudiées à l'aide de calculs (DFT) avec la méthode B3LYP. L'interaction des clusters  $MC_{19}$  avec les molécules  $NH_3$ ,  $NO_2$  et  $N_2O$  a également été étudiée afin d'évaluer leurs propriétés d'adsorption. Les résultats révèlent que les molécules  $N_2O$  et  $NH_3$  sont physiquement adsorbées sur la surface  $C_{20}$ , tandis que la molécule  $NO_2$  est fortement chimisorbée. Lorsqu'un atome de carbone est remplacé par un atome de métal ( $Ru, Ir$  ou  $Au$ ), la stabilité des clusters  $RuC_{19}$  et  $AuC_{19}$  a été améliorée, et à son tour la stabilité du cluster  $IrC_{19}$  a été diminuée. L'interaction de la molécule  $N_2O$  à la surface du cluster  $IrC_{19}$  conduit à la dissociation de la molécule  $N_2O$  en  $O^*$  et  $N_2$  avec une énergie d'adsorption de  $-49,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ceci suggère que ce cluster pourrait être utilisé comme nanocatalyseur actif et efficace pour la réaction de décomposition du  $N_2O$ . En revanche, la molécule  $N_2O$  sur les clusters  $AuC_{19}$  et  $RuC_{19}$  a été réalisée sans dissociation. De plus, un changement important de l'écart d'énergie a été observé lors de l'interaction des molécules  $N_2O$  et  $NH_3$  avec la surface  $AuC_{19}$ , reflétant une sensibilité électronique élevée envers les molécules ci-dessus. Par conséquent, il peut être utilisé comme un capteur efficace pour la détection des molécules  $N_2O$  et  $NH_3$ .

Dans cette étude, le mécanisme de dissociation du  $N_2O$  à la surface des clusters  $MC_{23}$  ( $M = Mn, V$  et  $Pd$ ) a été étudié et les énergies d'activation de chaque système ont été calculées afin de trouver les clusters les plus catalytiquement actifs dans la réaction de décomposition du  $N_2O$ .

**Mots clés :** clusters  $MC_{19}$ , Adsorption, Sensibilité électronique, clusters  $MC_{23}$ , Décomposition de  $N_2O$ .

### Abstract

The stability, electronic and magnetic properties of the  $MC_{19}$  ( $M = \text{Ir, Au and Ru}$ ) clusters were studied using (DFT) calculations with the B3LYP method. The interaction of the  $MC_{19}$  clusters with the  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  molecules was also studied in order to evaluate their adsorptive properties. The results reveal that the  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  molecules are physically adsorbed on the  $\text{C}_{20}$  surface, while the  $\text{NO}_2$  molecule is strongly chemisorbed. When a carbon atom is replaced by a metal atom ( $\text{Ru, Ir or Au}$ ), the stability of the  $\text{RuC}_{19}$  and  $\text{AuC}_{19}$  clusters was enhanced, and in turn the stability of the  $\text{IrC}_{19}$  cluster was decreased. The interaction of the  $\text{N}_2\text{O}$  molecule on the surface of the  $\text{IrC}_{19}$  cluster leads to the dissociation of the  $\text{N}_2\text{O}$  molecule into  $\text{O}^*$  and  $\text{N}_2$  with an adsorption energy of  $-49.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . This suggests that this cluster could be used as an active and efficient nanocatalyst for the  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition reaction. In contrast, the  $\text{N}_2\text{O}$  molecule on the  $\text{AuC}_{19}$  and  $\text{RuC}_{19}$  clusters was carried out without dissociation. Moreover, large change in energy gap was observed upon the interaction of the  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  molecules with the  $\text{AuC}_{19}$  surface, reflecting a high electronic sensitivity towards the above molecules. Therefore, it can be used as an efficient sensor for the detection of the  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_3$  molecules. In this study, the mechanism of  $\text{N}_2\text{O}$  dissociation at the surface of the  $MC_{23}$  ( $M = \text{Mn, V and Pd}$ ) clusters was studied and the activation energies of each system were calculated in order to find the most catalytically active clusters in the  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition.

**Key words:**  $MC_{19}$  clusters, Adsorption, Electronic sensitivity,  $MC_{23}$  clusters,  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition.

# Tables des matières

<b>Résumé</b>	i
<b>Production scientifique</b>	iv
<b>Liste des tableaux</b>	vi
<b>Liste des figures</b>	viii
<b>Liste des abréviations</b>	x
<b>Introduction générale</b>	1
<b><i>Chapitre I. Propriétés physico-chimiques des fullerènes, les phénomènes d'adsorption et les méthodes de la chimie quantique</i></b>	6
<b>Partie 1 : Propriétés physicochimiques des fullerènes</b>	7
I. 1. Introduction	7
I. 2. Les fullerènes	7
I. 2.1. Les applications des fullerènes	8
I. 2.2. Réactivité chimique des clusters (fullerènes)	9
I. 2.2.1. Descripteurs globaux	9
I. 2.2.2. Descripteurs de réactivité locale	10
I. 3. Propriétés physico-chimiques des clusters (fullerènes)	11
I. 3.1. Propriétés électroniques	11
I. 3.1.1. L'énergie de liaison	11
I. 3.1.2. L'énergie du gap HOMO-LUMO	11
I. 3.1.3. Affinité électronique	11
I. 3.1.4. Energie d'ionisation	12
I. 3.1.5. Fonction de localisation électronique (ELF)	12
I. 3.2. Propriétés magnétiques	12
<b>Partie 2 : les phénomènes de surface</b>	14
I.1. Phénomènes d'adsorption	14
I.1.1. L'adsorption physique ou physisorption	14
I.1.2. L'adsorption chimique ou Chimisorption	14
I.1.2.1. Chimisorption dissociative	16
I.1.2.2. Chimisorption sur les métaux	16
I.2. Les critères permettent de distinguer entre les deux phénomènes	17
I.3. Paramètres affectant l'adsorption	18
I.3.1. Structure de l'adsorbant	18
I.3.2. Caractéristiques de la molécule	19

# Tables des matières

I.4. Isotherme de Chimisorption	19
I.4.1. L'isotherme d'adsorption de Langmuir	19
I.4.2. L'isotherme de Freundlich	22
I.5. Cinétique d'adsorption	23
I.5.1. Définition des vitesses	23
I.5.2. Cinétique de Chimisorption	23
I.5.2.1. Chimisorption non dissociative	23
I.5.2.2. Chimisorption dissociative	25
I.6. Conclusion	25
<b>Partie 3 : les méthodes de la chimie quantique</b>	26
I.1. Introduction sur la chimie computationnelle	26
I.2. Bases de la chimie quantique	26
I.2.1. Méthodes ab initio	27
I.2.1.1. L'équation de Schrödinger	27
I.2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer	28
I.2.2. Méthodes semi-empiriques	29
I.2.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	29
I.2.3.1. Les principales méthodes de la DFT	30
I.2.3.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	30
I.2.3.1.2. L'approximation des gradients généralisés (GGA)	30
I.2.3.1.3. Les fonctionnelles hybrides	31
I.2.4. Fonctions de base	32
I.2.4.1. Les orbitales de Slater	32
I.2.4.2. Les orbitales de types gaussien	32
I.2.4.3. Base minimale	33
I.2.5. L'analyse de population	33
I.2.6. L'analyse QTAIM	34
Références	35
<b><i>Chapitre II. Adsorption des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur les clusters C<sub>20</sub> et MC<sub>19</sub> (M= Ru, Ir et Au)</i></b>	38
II.1. Introduction	39
II. 2. Méthode de calcul	43
II. 3. Discussion des résultats	45

# Tables des matières

II. 3.1 Propriétés électroniques des nanocages C <sub>20</sub> dopées par les atomes Ru-, Ir- et Au	45
II. 3.2 Adsorption de NO <sub>2</sub> , de N <sub>2</sub> O et de NH <sub>3</sub> sur le cluster C <sub>20</sub>	49
II. 3.3 Adsorption du NO <sub>2</sub> , du N <sub>2</sub> O et du NH <sub>3</sub> sur le cluster RuC <sub>19</sub>	52
II. 3.4 Adsorption de NO <sub>2</sub> , de N <sub>2</sub> O et de NH <sub>3</sub> sur le cluster IrC <sub>19</sub>	55
II. 3.5 Adsorption des molécules de NO <sub>2</sub> , de N <sub>2</sub> O et de NH <sub>3</sub> sur le cluster AuC <sub>19</sub>	57
3.6 Les énergies de gap et les descripteurs de réactivité	59
II. 3.7 Analyse QT <sub>AIM</sub>	61
II. 3.8 Propriétés du NLO	64
II. 3.9 Effet du solvant	65
II. 4. Conclusions	68
Références	70
<b><i>Chapitre III. Adsorption associative et dissociative de la molécule N<sub>2</sub>O sur le fullerène C<sub>24</sub> dopé avec V, Mn, Ru, Pd et Rh : une enquête DFT</i></b>	74
III.1. Introduction	75
III.2. Méthode de calcul	77
III.3. Résultats et discussion	79
III. 3.1 Propriétés électroniques des clusters C <sub>24</sub> et MC <sub>23</sub> (M = V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn)	79
III. 3.2 Adsorption de la molécule N <sub>2</sub> O sur la nanocage C <sub>24</sub>	86
III. 3.3 Adsorption de la molécule N <sub>2</sub> O sur le cluster VC <sub>23</sub>	89
III. 3.4 Adsorption de la molécule N <sub>2</sub> O sur le cluster MnC <sub>23</sub>	93
III. 3.5 Adsorption de la molécule N <sub>2</sub> O sur les clusters C <sub>24</sub> dopés Ru, Pd, Au et Rh	96
III. 3.6 Performances catalytiques des clusters MC <sub>23</sub> dans la réaction de décomposition du N <sub>2</sub> O.	103
III. 3.6.1. La première dissociation de N <sub>2</sub> O sur clusters MC <sub>23</sub>	104
III. 3.6.2. La deuxième dissociation de N <sub>2</sub> O sur les clusters MC <sub>23</sub>	107
III.4. Conclusions	110
Références	112
Conclusion générale	118
Annexe des publications et communications	120

## PUBLICATIONS

- **M. Derdare**, A. Boudjahem, M. Boulbazine, Adsorption of the NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> molecules over the C<sub>20</sub> and MC<sub>19</sub> (M= Ru, Ir and Au) clusters: A DFT approach. Surfaces and interfaces (2021).
- **M. Derdare**, A-G. Boudjahem, Adsorption of the guanine molecule over the pristine, Nb-, and Au-doped boron nitride nanosheets: a DFT study, structural chemistry (2021).
- A. Boudjahem, M. Boulbazine, **M. Derdare**, Electronic and Magnetic Properties of Small Nickel Clusters and Their Interaction with CO Molecule, J.Superconductivity and Novel Magnetism, (2020).
- A. Boudjahem, M. Boulbazine, **M. Derdare**, A theoretical study of the stability and electronic properties of Ge<sub>n</sub>Ru (n= 2–10) clusters and their sensitivity toward SO<sub>2</sub> adsorption, Structural Chemistry. (2020)
- R. Maizia, R. Ksouri, A-G. Boudjahem, and **M. Derdare**, First-Principles Calculations of Structural, Thermodynamic, and Elastic Properties of Lead Chalcogenides PbX (X = S, Se, and Te) in NaCl (B1) Phase, Russian Journal of Inorganic Chemistry (2021).
- R. Ksouri, R. Maizi, I. Djaghout, A. Boudjahem, and **M. Derdare**, Ab Initio Study on Structural, Elastic, and Thermodynamic Properties of Manganese Chalcogenides MnX (X = S and Se) in NaCl Phase under Pressure. Russian Journal of Inorganic Chemistry (2022).
- **M. Derdare**, A. Boudjahem, N. Cheghib, Stability and electronic properties of V-doped ruthenium nanoclusters and their adsorptive properties towards hydrogen sulphide and serine molecules (2022).
- **M. Derdare**, A. Boudjahem, M. Boulbazine, Adsorption and decomposition mechanism of N<sub>2</sub>O molecule over MC<sub>23</sub> (M = V, Mn, Ru, Pd and Rh) nanoclusters: A comparative DFT investigation (2022).

## SEMINAIRES

### Séminaire Nationales :

- **Meryem. Derdare**, Mouhssin. Boulbazine, Abdel-Ghani. Boudjahem, Characterisation and reactivity of Ni-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles prepared by chemical method, 1<sup>er</sup> Séminaire national

# ==== *Productions scientifiques* ====

sur la Chimie Appliquée et la Modélisation moléculaire, 26-Septembre-2019 université de Guelma.

- **Meryem. Dardare**, Abdel-Ghani. Boudjahem, A computational study of the relative stability and electronic properties of GeRu clusters and their reactivity SO<sub>2</sub> molecule, le 2<sup>ème</sup> séminaire national des sciences d'interfaces chimie-biologie le 20 Février 2021 université de souk ahras.

- **Meryem. Dardare**, Abdel-Ghani. Boudjahem, Electronic and Magnetic Properties of Small Nickel Clusters and Their Interaction with CO Molecule, first national virtuel conference on chemical process and environmental engineering NVCCPEE 2021. December 15-16 Université de Biskra.

## **Séminaires Internationales**

- **Meryem Dardare**, Abdel-Ghani Boudjahem, Stability and electronic properties of Ir-doped Vanadium nanomaterials and their interaction with N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecule: A theoretical study, XIIIèmes Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux. JMSM'2020 Oran (Algérie) 09 – 11 Mars 2020.

- **Meryem Dardare**, Abdel-Ghani Boudjahem, Preparation and reactivity of Silver-Palladium nanoparticles prepared by chemical method, 1<sup>er</sup> conférence internationale sur les procédés industriels et la conservation environnementales, SKIKDA, du 07 au 09 Décembre 2021.

- **Meryem Dardare**, 13<sup>ème</sup> journée thésard sur la chimie appliquée et la modélisation moléculaire, université de Guelma

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

<b>Tableau 1.</b> La différence entre la physisorption et la Chimisorption	18
--	----

## CHAPITRE II

<b>Tableau 1.</b> Energie de liaison ( $E_b$ ), les energies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$ and $E_L$ ), l'écart énergétique ( $E_g$ ), la charge sur le métal ( $Q_M$ ), variation d' $E_g$ ( $\Delta E_g$ ), moment dipolaire ( $\beta$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ) et la douceur ( $s$ ) des clusters $C_{20}$ et Ir-, Ru- et Au- $C_{19}$	47
--	----

<b>Tableau 2.</b> Longueur de liaison entre les molécules et les clusters ( $d$ ), les énergies HOMO et LUMO ( $E_H$ et $E_L$ ), le gap énergétique ( $E_g$ ), la charge AIM sur la molécule dans le complexe formé (QCT), le moment dipolaire ( $\beta$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la mollesse ( $s$ ) et les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) pour tous les complexes.	52
--	----

<b>Tableau 3.</b> Les valeurs calculées de $\rho$ , $\Delta^2\rho$ , $G(r)$ , $V(r)$ , $H(r)$ , ELF et LOL aux BCP de tous les complexes formés entre les clusters et les molécules $N_2O$ , $NO_2$ et $NH_3$ .	62
---	----

<b>Tableau 4.</b> Polarisabilité ( $\alpha_0$ ) et première hyperpolarisabilité ( $\beta_0$ ) des clusters et de leurs complexes formés par interaction avec les molécules $NO_2$ , $N_2O$ et $NH_3$ .	64
--	----

<b>Tableau 5.</b> Les distance de liaison ( $d$ ), les énergies HOMO et LUMO ( $E_H$ et $E_L$ ), le gap énergétique ( $E_g$ ), la charge AIM (QCT), le moment dipolaire ( $\beta$ ), les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) et énergie de solvation ( $\Delta E_{solv}$ ) pour les clusters et leurs complexes formés avec les molécules $NO_2$ , $N_2O$ et $NH_3$	66
---	----

## CHAPITRE III

<b>Tableau 1.</b> L'énergie de liaison ( $E_b$ ), Les énergies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$ et $E_L$ ), l'énergie du gap ( $E_g$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la mollesse ( $s$ ), la charge sur l'atome de métal ( $q_M$ ), le moment dipolaire ( $\mu_0$ ) et le moment magnétique total ( $\mu_m$ ) des clusters $C_{24}$ et $MC_{23}$ ( $M = V, Mn, Ru, Au, Pd$ et $Rh$ )	83
--	----

<b>Tableau 2.</b> La distance d'interaction ( $d$ ), les énergies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$ , $E_L$ ), l'énergie de gap ( $E_g$ ), le transfert de charge ( $q_T$ ), le moment dipolaire ( $\mu_0$ ) et les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) pour les complexes formés à partir de l'interaction entre la molécule $N_2O$ et les clusters.	89
--	----

<b>Tableau 3.</b> Structural parameters of reactants and transition states (TS1) in the process 1	105
---	-----

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau 4.</b> Adsorption and desorption energies in kcal.mol <sup>-1</sup>	106
<b>Tableau 5.</b> L'énergie d'activation ( $E_a$ ) et l'énergie de réaction ( $E_R$ ) de la décomposition du N <sub>2</sub> O sur les clusters MC <sub>23</sub> (M=V, Mn, Ru, Pd et Rh) dans les processus 1 et 2	107
<b>Tableau 6.</b> Paramètres structuraux des réactifs et états de transition (TS2) dans le procédé 2	108

# Liste des figures

Chapitres	Pages
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>Figure 1.</b> Schéma représentant les formes allotropiques naturelles et synthétiques du carbone.	7
<b>Figure 2.</b> Représentations des fullerènes C <sub>20</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub> , C <sub>100</sub> et C <sub>320</sub> .	8
<b>Figure 3.</b> Schéma représentant les domaines de recherche et d'applications des fullerènes.	9
<b>Figure 4.</b> Adsorption monocouche et multicouches	14
<b>Figure 5.</b> Adsorption de diméthylsulfure sur le Nickel	15
<b>Figure 6.</b> Schéma de Chimisorption dissociative de l'hydrogène sur Pt	16
<b>Figure 7.</b> Schéma de l'adsorption de l'éthylène sur Pt en éthylidyne CCH <sub>3</sub> et hydrogène	16
<b>Figure 8.</b> Classification de (IUPAC) des isothermes d'adsorption	20
<b>Figure 9.</b> Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface	21
<b>Figure 10.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir	23
<b>Figure 11.</b> Isotherme d'adsorption de Freundlich	24
<b>Figure 12.</b> Diagramme enthalpie de processus de physisorption et Chimisorption	26
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>Figure 1.</b> Structures optimisées, densité d'états (DOS) et isosurfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les clusters C <sub>20</sub> et Ir, Ru et Au-C <sub>19</sub>	46
<b>Figure 2.</b> Les configurations les plus stables pour les complexes NO <sub>2</sub> /C <sub>20</sub> , N <sub>2</sub> O/C <sub>20</sub> et NH <sub>3</sub> /C <sub>20</sub>	50
<b>Figure 3.</b> Les configurations les plus stables pour les complexes N <sub>2</sub> O/RuC <sub>19</sub> , NO <sub>2</sub> /RuC <sub>19</sub> et NH <sub>3</sub> /RuC <sub>19</sub>	53
<b>Figure 4.</b> Les configurations les plus stables pour les complexes N <sub>2</sub> O/IrC <sub>19</sub> , NO <sub>2</sub> /IrC <sub>19</sub> et NH <sub>3</sub> /IrC <sub>19</sub> .	55
<b>Figure 5.</b> Les configurations les plus stables pour les complexes N <sub>2</sub> O/AuC <sub>19</sub> , NO <sub>2</sub> /AuC <sub>19</sub> et NH <sub>3</sub> /AuC <sub>19</sub>	57

# *Liste des figures*

## CHAPITRE III

- Figure 1.** Les configurations optimisées, les isosurfaces du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la densité d'états (DOS) des clusters  $C_{24}$  et  $MC_{23}$  ( $M=V, Mn, Au, Rh, Pd$  et  $Ru$ ). 82
- Figure 2.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $C_{24}$  et la molécule  $N_2O$  (états A et B) 87
- Figure 3.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $VC_{24}$  et la molécule  $N_2O$ . 91
- Figure 4.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $MnC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états F, G et H) 94
- Figure 5.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $RuC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états I, J et K) 97
- Figure 6.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $PdC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états L, M et P) 98
- Figure 7.** Les configurations d'adsorption les plus stables, isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $RhC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états Q, R et S). 99
- Figure 8.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $AuC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états T et W) 100
- Figure 9.** Diagrammes d'énergie potentielle pour la première décomposition de  $N_2O$  dans le processus 1 sur les clusters  $MC_{23}$  ( $M = V, Mn, Pd, Rh$  et  $Ru$ ). 105
- Figure 10.** Diagrammes d'énergie potentielle pour la deuxième décomposition de  $N_2O$  dans le processus 2 sur les clusters  $MC_{23}$  ( $M = V, Mn, Pd, Rh$  et  $Ru$ ) 109

## ==== *Liste des abréviations* ====

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité

$E_g$  : Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

NBO : Les orbitales naturelles de liaison (natural bond orbitals)

AIM : Atomes dans les molécules

$E_b$  : Energie de liaison par atome (eV/atome)

$\Delta^2E$  : La différence d'énergie du second ordre

$\Delta E$  : L'énergie de fragmentation

$\eta$  : La dureté chimique

$s$  : la mollesse

LDA : L'approximation de la densité locale

GGA : L'approximation du gradient generalize

STO : Orbitales de type Slater (Slater Type Orbital)

GTO : Orbitales de type gaussiennes

CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques

MEP : Le potentiel électrostatique moléculaire

DOS : Densité d'états

$QT_{AIM}$  : La théorie quantique des atomes dans les molécules

LOL : le localisateur orbital localisé

ELF : la fonction de localisation des électrons

NLO : Optique non linéaire

\*\*\*\*\*

# Introduction générale

\*\*\*\*\*

# *Introduction générale*

Au cours de la dernière décennie, les nanoclusters métalliques de différentes tailles ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs excellentes performances catalytiques par rapport au métal massif [1-5]. Par exemple, les nanoclusters de ruthénium présentent une excellente réactivité dans l'hydrogénation du diméthylamine borane et ont également été utilisés comme nanocatalyseurs prometteurs pour la décomposition de l'ammoniac en hydrogène [6-8]. La réactivité des nanoclusters de Ru s'est avérée influencée par plusieurs facteurs tels que la taille et la forme du cluster métallique et le nombre d'atomes de Ru sur la surface des nanocatalyseurs. Les amas de rhodium sont également les particules les plus importantes qui peuvent jouer un rôle important dans de nombreux processus chimiques. En particulier, ils sont utilisés comme catalyseurs efficaces dans la décomposition de l'oxyde nitreux [9,10]. Les nanocatalyseurs au rhodium montrent également une grande réactivité, une bonne stabilité chimique et une grande sélectivité dans l'hydrogénation du phénol en cyclohexanone [11]. Une autre propriété intéressante est leur magnétisme, qui montre que ces nanoclusters Rh sont super paramagnétiques à très basse température. Il a donc été constaté que ces nanoclusters apparaissent comme des nanomatériaux prometteurs pour l'électronique, l'optique et la catalyse.

Au cours de la dernière décennie, de nombreux nanoclusters comme les fullerènes ont été étudiés théoriquement et expérimentalement. À la fin des années 1980, la troisième forme allotropique du carbone, généralement connue sous le nom de fullerène, a été découverte [12]. Les fullerènes sont composés d'atomes de carbone hybrides  $sp^2$  liés sous la forme de sphères creuses de différentes tailles, c'est-à-dire  $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{60}$  etc. [13]. Les fullerènes de carbone ont la capacité d'accepter un électron via des atomes de carbone hybrides  $sp^2$ . Ces caractéristiques uniques font des fullerènes des candidats utiles pour diverses applications telles que de puissants agents antioxydants [14-16], d'excellents inhibiteurs anti-VIH-1 (sans aucune cytotoxicité) [17,18], des agents de puissance portables [19] et des agents antibactériens/antimicrobiens [20,21], des capteurs ...etc. Les fullerènes de petite taille ( $C_{20}$ ,  $C_{24}$ , etc.) présentent des propriétés fascinantes en raison d'un degré élevé de courbure et d'atomes de carbone hautement pyramidalisés dans leurs structures. Mais cette courbure rend également les plus petits fullerènes hautement réactifs, ce qui les rend difficiles à détecter expérimentalement. Contrairement aux fullerènes purs, les fullerènes dopés sont stables et

peuvent être synthétisés expérimentalement. L'une de ces stratégies est le dopage de l'atome externe. Le dopage peut être de différents types, à savoir exoédrique [22], endoédrique [23] et substitutionnel [24]. Dunk et al a étudié la formation du plus petit fullerène à l'aide d'une source de cluster de vaporisation laser pulsée. Ils ont stabilisé le fullerène  $C_{28}$  par encapsulation avec des métaux Ti, Zr et U [25]. Gonzalez et al ont étudié la stabilité thermodynamique du fullerène  $C_{20}$  par dopage exoédrique et endoédrique de métaux de transition [26]. Yun et al., ont étudié les métaux de transition dopés au  $C_{24}$  (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) en utilisant la DFT. Ils ont constaté que l'écart HOMO-LUMO est réduit par rapport à la cage pure  $C_{24}$ . Ils ont également effectué une analyse de la population naturelle et analysé que la charge était transférée du métal vers la nanocage [27].

Dans cette thèse, nous avons étudié les propriétés du  $C_{20}$  dopé avec des métaux de transition tels que Ir, Ru et Au et leurs interactions avec les molécules  $N_2O$ ,  $NO_2$  et  $NH_3$  et les clusters de  $C_{24}$  dopés par les TM (M=Mn, V et Pd) et leurs interactions avec la molécule  $N_2O$  en utilisant la fonctionnelle B3LYP pour le  $MC_{19}$  et PBE-D3 pour le  $MC_{23}$ .

Donc, la présente thèse est organisée en trois chapitres.

- Le premier chapitre nous présentons en général les différents types des fullerènes, qui ont eu une attention particulière pour leurs propriétés physico-chimiques. Nous avons aussi présenté une description pour les méthodes de la chimie quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les phénomènes d'adsorption.
- Le deuxième chapitre, nous présentons l'étude théorique de la stabilité, la réactivité et les propriétés électroniques et optiques des clusters  $MC_{19}$  et leurs interactions avec les molécules  $N_2O$ ,  $NO_2$  et  $NH_3$ .
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des propriétés physico-chimiques et réactivité des clusters de  $MC_{23}$  et l'adsorption associative et dissociative de l'oxyde nitreux. Enfin, une conclusion générale en rappelant les résultats qui ont été obtenus dans notre étude de recherche sur les propriétés physico-chimiques des fullerènes dopés.

### Références

- [1] T. Mokrane, A. Boudjahem, and M. Bettahar. "Benzene hydrogenation over alumina-supported nickel nanoparticles prepared by polyol method." *RSC advances* 6 (2016) 59858-59864.
- [2] A. Redjel, A. Boudjahem, and M. Bettahar. "Effect of palladium precursor and preparation method on the catalytic performance of Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts for benzene hydrogenation." *Particulate Science and Technology* 36 (2018) 710-715.
- [3] A. Boudjahem, A. Redjel, and T. Mokrane. "Preparation, characterization and performance of Pd/SiO<sub>2</sub> catalyst for benzene catalytic hydrogenation." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 303-308.
- [4] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M. Bettahar, "Silica supported nanopalladium prepared by hydrazine reduction." *Comptes Rendus Chimie* 13 (2010) 1433-1439.
- [5] A. Boudjahem, W. Bouderbala, and M. Bettahar. "Benzene hydrogenation over Ni–Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction." *Fuel processing technology* 92 (2011) 500-506.
- [6] S. Duman, and S. Özkar. "Oleylamine-stabilized ruthenium (0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane." *international journal of hydrogen energy* 38 (2013) 10000-10011.
- [7] A. Hill, and L. Murciano. "Low temperature H<sub>2</sub> production from ammonia using ruthenium-based catalysts: Synergetic effect of promoter and support." *Applied Catalysis B: Environmental* 172 (2015) 129-135.
- [8] P. Raróg, Wioletta, "Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium." *Journal of Catalysis* 218 (2003) 465-469.
- [9] H. Beyer, J. EMMERICH. "Decomposition of nitrous oxide by rhodium catalysts: Effect of rhodium particle size and metal oxide support." *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 411-416.
- [10] HUANG, Chengyun, MA, Zhen, XIE, Pengfei, et al. Hydroxyapatite-supported rhodium catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400 (2015) 90-94.
- [11] H. ZHANG, A. HAN, K. OKUMURA. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone by SiO<sub>2</sub>-supported rhodium nanoparticles under mild conditions. *Journal of Catalysis*, 364 (2018) 354-365.
- [12] H.W. Kroto, A.W. Allaf, S.P. Balm, C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1213e1235.
- [13] H. Kazemzadeh, M. Mozafari, Fullerene-based delivery systems, *Drug Discov. Today* 24 (2019) 898e905.
- [14] P. Spohn, C. Hirsch, F. Hasler, A. Bruinink, H.F. Krug, P. Wick, C<sub>60</sub> fullerene: a powerful antioxidant or a damaging agent? The importance of an in-depth material characterization prior to toxicity assays, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1134e1139.

- [15] G.V. Andrievsky, V.I. Bruskov, A.A. Tykhomyrov, S.V. Gudkov, Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C<sub>60</sub> fullerene nanostructures in vitro and in vivo, *Free Radic. Biol. Med.* 47 (2009) 786e793.
- [16] Y.I. Prylutsky, I.V. Vereshchaka, A.V. Maznychenko, N.V. Bulgakova, O.O. Gonchar, O.A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D.M. Nozdrenko, I.V. Mishchenko, A.I. Kostyukov, C<sub>60</sub> fullerene as promising therapeutic agent for correcting and preventing skeletal muscle fatigue, *J. Nanobiotechnol.* 15 (2017) 8.
- [17] F. Wudl, The chemical properties of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and the birth and infancy of fullerenes, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 157e161.
- [18] S.H. Friedman, P.S. Ganapathi, Y. Rubin, G.L. Kenyon, Optimizing the binding of fullerene inhibitors of the HIV-1 protease through predicted increases in hydrophobic desolvation k, *J. Med. Chem.* 41 (1998) 2424e2429.
- [19] P. Bhakta, B. Barthunia, Fullerene and its applications: a review, *J. Indian Acad. Oral Med. Radiol.* 32 (2020) 159.
- [20] M. Grinholc, J. Nakonieczna, G. Fila, A. Taraszkievicz, A. Kawiak, G. Szewczyk, T. Sarna, L. Lilge, K.P. Bielawski, Antimicrobial photodynamic therapy with fulleropyrrolidine: photoinactivation mechanism of *Staphylococcus aureus*, in vitro and in vivo studies, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 99 (2015) 4031e4043.
- [21] A. Nimibofa, E.A. Newton, A.Y. Cyprain, W. Donbebe, Fullerenes: synthesis and applications, *J. Mater. Sci. Res.* 7 (2018) 22.
- [22] S. Thakral, R. Mehta, Fullerenes: an introduction and overview of their biological properties, *Indian J. Pharmaceut. Sci.* 68 (2006) 13.
- [23] K. Ayub, Are phosphide nano-cages better than nitride nano-cages? A kinetic, thermodynamic and non-linear optical properties study of alkali metal encapsulated X<sub>12</sub> Y<sub>12</sub> nano-cages, *J. Mater. Chem. C.* 4 (2016) 10919e10934.
- [24] J. Iqbal Maria, R. Ludwig, K. Ayub, Phosphides or nitrides for better NLO properties? A detailed comparative study of alkali metal doped nano-cages, *Mater. Res. Bull.* 92 (2017) 113e122.
- [25] P.W. Dunk, N.K. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Forteza, J.M. Poblet, H. Shinohara, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, H.W. Kroto, The smallest stable fullerene, M@C<sub>28</sub> (M ¼ Ti, Zr, U): stabilization and growth from carbon vapor, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9380e9389.
- [26] M. Gonzalez, S. Lujan, K.A. Beran, Investigation into the molecular structure, electronic properties, and energetic stability of endohedral (TM@C<sub>20</sub>) and exohedral (TM-C<sub>20</sub>) metallofullerene derivatives of C<sub>20</sub>. *Comput. Theor. Chem.* 1119 (2017) 32e44.
- [27] Y. Yue, X.-J. Li, Density functional investigations of endohedral metallofullerenes TM-C<sub>24</sub> (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn), *Int. J. Quant. Chem.* 111 (2011) 96e102.

---

# **CHAPITRE I**

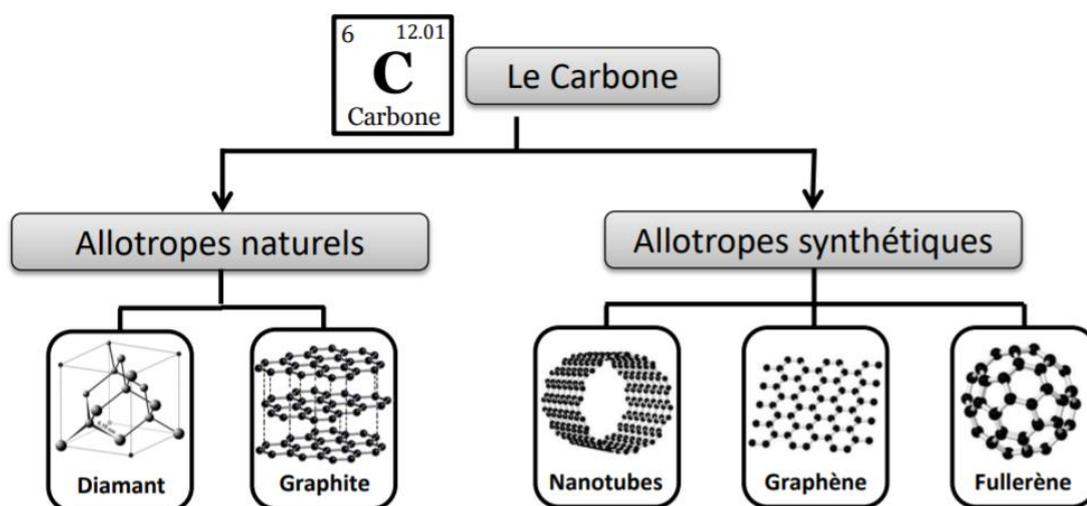
**Propriétés physico-chimiques des  
fullerènes, les phénomènes d'adsorption et  
les méthodes de la chimie quantique**

---

## Partie 1 : Propriétés physicochimiques des fullerènes

### I.1. Introduction

Le carbone est présent sur Terre depuis sa formation, et se trouve à l'état naturel sous forme de sédiments (carbone amorphe) comme le charbon et le pétrole, mais également sous forme pure (carbone cristallisé) comme le graphite et le diamant. Il est produit en masse par nucléosynthèse dans le cœur des étoiles par fusion de trois noyaux d'hélium. C'est aussi l'un des éléments chimiques le plus abondant dans la nature et qui est essentiel à la vie. Le carbone est très intéressant à étudier car il peut former chimiquement, grâce à ses différentes formes d'hybridation, plus de dix millions de composants. Parmi ces composants, il existe ceux qui sont naturels et ceux qui sont synthétiques. Dans notre thèse on va parler uniquement sur les fullerènes.



**Figure 1.** Schéma représentant les formes allotropiques naturelles et synthétiques du carbone.

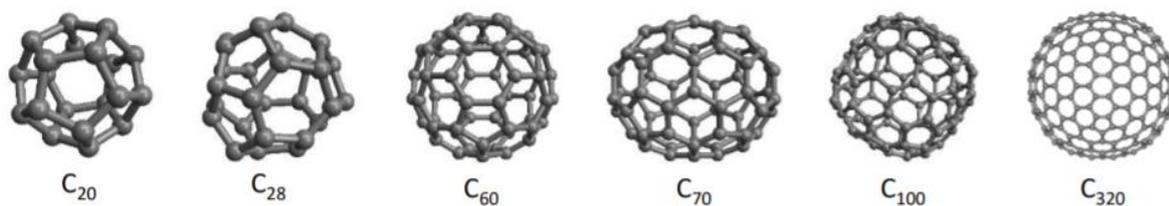
### I.2. Les fullerènes

Les fullerènes sont la troisième forme allotropique du carbone, découvert par Kroto, Smalley, Curl et leurs collègues [1] en 1985, ces clusters sont constitués d'un nombre pair d'atomes de carbone  $sp^2$  sous la forme d'une sphère creuse. La cage est formée d'anneaux hexagonaux et pentagonaux qui empêchent la feuille d'être plane, et ils sont généralement représentés par la formule  $C_n$ .

Où  $n$  : désigne le nombre d'atomes de carbone présents dans la structure.

Le fullerène le plus abondant et le plus étudié est le  $C_{60}$ , en raison de la forme similaire de la molécule au dôme géodésique popularisé par le célèbre architecte Richard Buckminster Fuller. Comme la découverte de la famille des fullerènes est venue après le buckminsterfullerène, le nom a été raccourci pour illustrer que ce dernier est un type du premier.

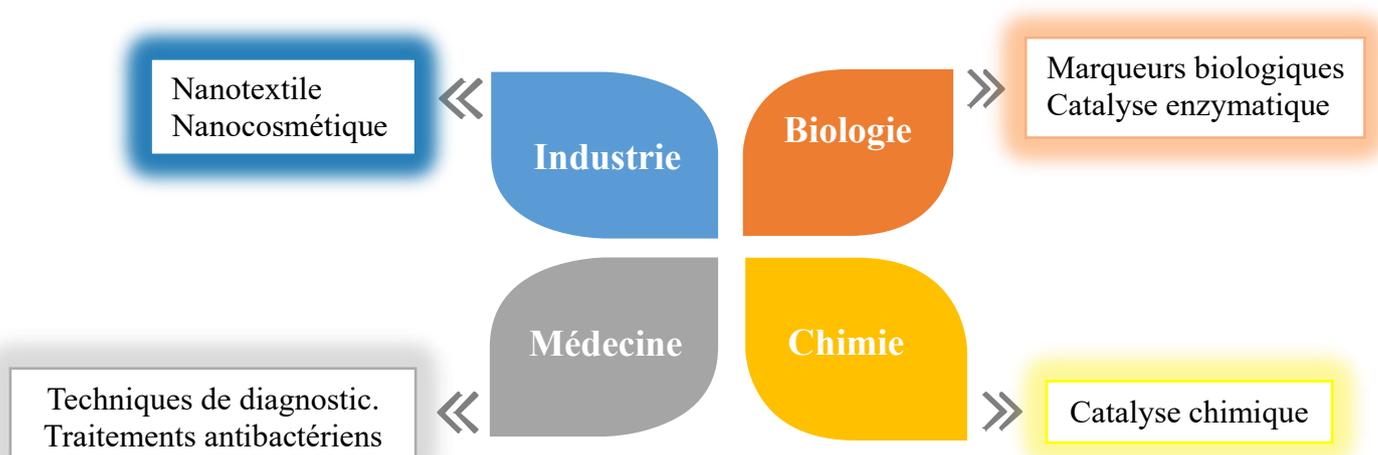
Les fullerènes constituent une grande famille de composés. Le plus petit est le  $C_{20}$ , qui a la forme d'un dodécaèdre et qui n'existe que sous forme hydrogénée  $C_{20}H_{20}$ , tandis que le plus grand est le  $C_{720}$ . Entre ces deux extrêmes, il existe beaucoup d'autres fullerènes, par exemple, les structures  $C_{28}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{100}$ ,  $C_{320}$  (figure 2) qui sont plus ou moins stables comparées au fullerène  $C_{60}$ .



**Figure 2** : Représentations des fullerènes  $C_{20}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{100}$  et  $C_{320}$ .

### **I. 2.1. Les applications des fullerènes**

Suite au développement de nouvelles méthodes de production à grande échelle, il est aujourd'hui possible de produire des fullerènes en quantité pour les utiliser dans des dispositifs expérimentaux. Une percée commerciale n'est pas encore clairement visible, mais de nombreux domaines suscitent l'intérêt d'utiliser les fullerènes (figure 3). Parmi eux, la médecine est un pôle très important [2,3], plus particulièrement pour l'utilisation de fullerènes comme agents de contraste pour l'imagerie par résonance, ou encore pour la lutte contre le cancer [4]. Par ailleurs, l'utilisation des fullerènes pour l'électronique est en forte croissance grâce aux structures de type « peapod » correspondant à l'insertion de fullerènes à l'intérieur de nanotubes de carbone [5]. Les fullerènes sont aussi utilisés pour les cellules solaires organiques [6]. Dans cette thèse, nous avons travaillé avec les fullerènes  $C_{20}$  et  $C_{24}$  et leurs principaux intérêts sont leurs utilisations comme nanocatalyseurs pour la réaction de décomposition de  $N_2O$  et nanocapteurs pour la détection des molécules  $N_2O$ ,  $NO_2$  et  $NH_3$ .



**Figure 3 :** Schéma représentant les domaines de recherche et d'applications des fullerènes.

### I. 2.2. Réactivité chimique des clusters (fullerènes)

Parallèlement à la DFT fondamentale, présentée précédemment, une seconde branche s'est développée à partir des années 1980, dont le but consiste à donner un cadre théorique précis à des concepts souvent mal définis caractérisant la réactivité chimique. Il s'agit du modèle de « DFT conceptuelle », selon l'appellation de R. G. Parr [7]. Ce modèle a été jugé le plus fructueux et semble toujours le plus prometteur [8]. Il constitue actuellement une vraie source de concepts chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la dureté, la mollesse, l'électrophilicité, ...etc.

#### I. 2.2.1. Descripteurs globaux

Le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté chimique globale ( $\eta$ ) sont définis comme suit [9] :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi$$

$$2\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_{v(r)}$$

Dans les formules, E, N et r sont respectivement l'énergie totale du système, le nombre d'électrons et le potentiel externe.

L'indice global de mollesse (s) et d'électrophilicité ( $\omega$ ) sont définis comme suit :

$$s = \frac{1}{2\eta}$$

$$\omega = \frac{\mu_2}{2\eta}$$

Un potentiel chimique négatif ( $\mu$ ) indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses propres éléments. La dureté ( $\eta$ ) caractérise la résistance du nuage d'électrons moléculaires à la déformation lors de petites perturbations. L'indice d'électrophilie global ( $\omega$ ) d'une molécule est une mesure de son énergie de stabilisation suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou de sa résistance pour échanger l'électron avec le système [10].

### I. 2.2.2. Descripteurs de réactivité locale

L'indicateur de réactivité le plus important est la fonction de Fukui  $f(r)$ , proposée en 1984 par Parr et Yang [11]. La fonction au point  $r$  est la dérivée de la densité électronique par rapport à la variation du nombre d'électrons  $N$ , étant donné le potentiel externe  $V(r)$ :

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}$$

Puisque le nombre d'électrons  $N$  est une variable discrète, les dérivés ioniques mono-positifs et mono-négatifs de  $\rho(r)$  en ce qui concerne  $N$  sont apparus. En appliquant une approximation aux différences finies à l'équation ci-dessus, nous obtenons trois définitions des fonctions de Fukui en fonction de la densité électronique totale.

- Pour les attaques nucléophiles

$$\begin{aligned} f_k^+(r) &= \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^+ \\ &= [\rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)] \\ &= [q_k(N+1) - q_k(N)] \end{aligned}$$

- Pour les attaques électrophiles

$$\begin{aligned} f_k^-(r) &= \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^- \\ &= [\rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)] \\ &= [q_k(N) - q_k(N-1)] \end{aligned}$$

- Pour les attaques radicales

$$f_k^0(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_v^0$$

$$\begin{aligned} &= 1/2 [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)] \\ &= 1/2 [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \end{aligned}$$

Dans les équations,  $\rho_{N-1}$ ,  $\rho_N$  et  $\rho_{N+1}$  sont les densités d'électrons des espèces cationique, neutre et anionique, respectivement, et  $q_k$  les charges atomiques.

### **I.3. Propriétés physico-chimiques des clusters (fullerènes).**

#### **I. 3.1. Propriétés électroniques**

##### **I. 3.1.1. L'énergie de liaison**

L'énergie de liaison est l'énergie minimale requise pour dissocier un cluster en plusieurs atomes.

Les énergies de liaison par atome ( $E_b/\text{atom}$ ) pour un fullerène est calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$E_b(\text{MC}_n) = [n E(\text{C}) + E(\text{M}) - E(\text{MC}_n)] / (n + 1)$$

Où : M et n représentent le métal et le nombre d'atome du carbone, respectivement.

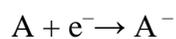
##### **I. 3.1.2. L'énergie du gap HOMO-LUMO**

L'écart énergétique ( $E_g$ ) entre la plus Haute Orbitale Moléculaire Occupée HOMO et la plus Basse Orbitale Moléculaire Vacante LUMO est un paramètre important qui caractérise la stabilité/réactivité chimique des nanoclusters.

Un grand écart d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule dure avec une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une forte stabilité, tandis qu'un petit écart d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule molle avec une polarisabilité élevée et des grandes activités chimiques et biologiques mais une faible stabilité.

##### **I. 3.1.3. Affinité électronique**

L'affinité électronique est l'énergie de la réaction de fixation d'un électron à l'atome neutre pour obtenir un anion.



L'affinité électronique est généralement négative, et peut facilement être calculée théoriquement en calculant la différence d'énergie entre l'anion et le cluster neutre dans leur géométrie la plus stable.

#### **I. 3.1.4. Energie d'ionisation**

L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome pour arracher l'électron le moins lié, et former ainsi un ion positive appelé cation.



Ces énergies sont toujours positives, et peut être calculée théoriquement en calculant la différence d'énergie entre les isomères les plus stables du neutre et du cation.

#### **I. 3.1.5. Fonction de localisation électronique (ELF)**

L'analyse topologique des fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Ce formalisme initié par H. Poincaré [12] est depuis plusieurs années présentes dans de multiples domaines de la physique géométrique ; mais son utilisation en chimie date de seulement une décennie. Richard Bader fut un pionnier dans ce domaine puisqu'il proposa le premier l'analyse topologique de la densité électronique.

En chimie quantique, la fonction de localisation électronique (ELF) est une mesure de la possibilité de trouver un électron dans le voisinage d'un électron de référence à un point donné et avec le même spin. Cette fonction mesure, d'un point de vue physique, l'augmentation de la localisation spatiale de l'électron et fournit une méthode de cartographie pour la probabilité de présence d'une paire électronique pour un système multiélectronique.

Cette fonction nous donne une explication sur la nature de la liaison chimique [13] dans le complexe et c'est ce qui nous concerne le plus dans notre étude.

#### **I.3.2. Propriétés magnétiques**

A l'état libre, un atome est magnétique s'il est porteur de moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Tous les matériaux sont formés d'un ensemble d'atome qui peuvent être soit magnétique soit non magnétique.

Le moment magnétique diffère d'un cluster à un autre et dépend de la taille, de la structure de ces clusters et essentiellement de la position de l'atome de métal dans les clusters et de la distance entre l'atome de métal et les atomes de C voisins [14].

La configuration électronique de valence des métaux de transition est caractérisée par un orbital p vide et la majorité des électrons se trouvent dans l'orbital d. Les orbitales de valence de tous les métaux de transition ont la forme suivante [15]:

$$ns^x np^0 (n-1)d^y . (1-3)$$

Ce qui signifie que les propriétés électronique et magnétiques suivent le remplissage des orbitales s et principalement d. Comme les électrons se trouvent majoritairement dans l'orbital d, cela signifie que les propriétés magnétiques de ces matériaux dépendent fortement du remplissage de la bande d au voisinage du niveau de Fermi.

La majorité des métaux de transition présentent un comportement paramagnétique sauf pour le fer, le cobalt et le Nickel qui sont des métaux ferromagnétiques.

## Partie 2 : les phénomènes de surface.

### I.1. Phénomènes d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (**adsorbats**) se fixent sur une surface solide (**adsorbant**), les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs. Elle est basée sur des interactions spécifiques (thermodynamique et / ou cinétique).

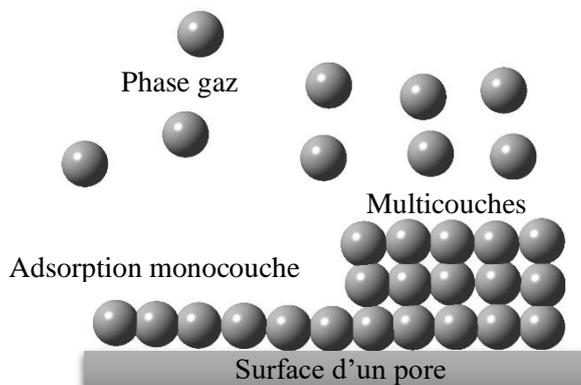


Figure 4. Adsorption monocouche et multicouches

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

#### I.1.1. L'adsorption physique ou physisorption

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de  $10 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Elle correspond à un processus réversible et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la

#### I.1.2. L'adsorption chimique ou Chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant c'est une véritable réaction chimique.

L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable : c'est un site d'adsorption.

On adopte souvent la représentation d'un site par le symbole \*.

Cette réaction peut être représentée par les deux processus inverses :



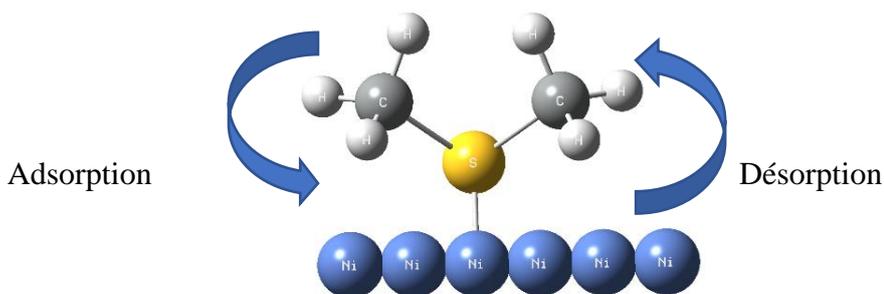
Par rapport à la physisorption, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (10 à 100 Kcal mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il y a alors formation d'une mono couche constituée de molécules d'adsorbat placées côte-à-côte sur la surface. Pour une surface donnée, partiellement recouverte, on définit le taux de recouvrement  $\theta$  :

$$\theta = \frac{\text{Nb molécules adsorbées}}{\text{Nb molécules d'une monocouche}}$$

NB :  $\theta$  peut dépasser l'unité.



**Figure 5.** Adsorption de diméthylsulfure sur le Nickel

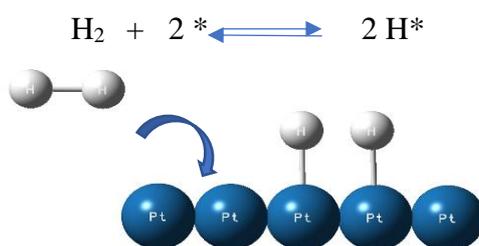
Le solide possède un nombre discret de sites dont une fraction  $\theta$  est occupée par des molécules chimisorbées.

$\theta$  est toujours  $\leq 1$ . Au contraire de la physisorption,  $\theta$  est strictement limité à l'unité.

Au cours de la Chimisorption moléculaire qui précède, la réaction peut produire une scission de l'espèce de départ et l'adsorption des fragments sur sites adjacents. C'est le processus de Chimisorption dissociative.

### I.1.2.1. Chimisorption dissociative

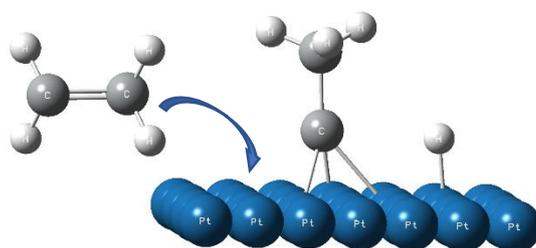
Elle peut avoir lieu avec scission de l'espèce originale et adsorption des fragments sur sites adjacents ; c'est le cas de dihydrogène sur le platine :



**Figure 6.** Schéma de Chimisorption dissociative de l'hydrogène sur Pt

Le processus inverse de l'adsorption dissociative (désorption) peut également avoir lieu à condition que les deux fragments ( $\text{H}^*$  et  $\text{H}^*$ ) se trouvent sur deux sites adjacents.

Des modèles plus complexes d'adsorption ont été suggérés comme celui où l'éthylène s'adsorbe sur un métal en donnant une espèce éthylidyne :



**Figure 7.** Schéma de l'adsorption de l'éthylène sur Pt en éthylidyne  $\text{CCH}_3$  et hydrogène.

### I.1.2.2. Chimisorption sur les métaux

A l'intérieur du cristal de métal, chaque atome possède 12 voisins immédiats dans le cas le plus fréquent du réseau cubique à faces centrées (cfc), le nombre de coordination des atomes situés sur une face est inférieur à 12 du fait de l'absence d'atomes au-delà du plan. Ces nombres de

coordination sont respectivement de 8, 7 et 9 pour les faces {100}, {110}, et {111}. La différence entre 12 et le nombre de coordination de l'atome superficiel constitue ce que l'on appelle des valences libres.

Au contraire des faces planes classiques, certaines faces se présentent sous la forme de marches à trois dimensions plus ou moins complexes et aux lisières desquelles se trouvent des sites privilégiés très actifs puisqu'ils sont accessibles et très insaturés. Ces sites se révèlent être des pièges à molécules, celles-ci, une fois adsorbées pouvant ensuite migrer sur les sites voisins moins réactifs pour couvrir la surface.

### **I.2. Les critères permettent de distinguer entre les deux phénomènes :**

Parmi ces critères on peut citer [16] :

- La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et de pression sont convenables. Par contre, la Chimisorption ne se produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes.
- La physisorption est un phénomène réversible, comme le phénomène de condensation. Les molécules adsorbées peuvent être enlevées de la surface ou désorbées en abaissant la pression par un simple pompage. La vitesse de désorption quant à elle, dépend de la structure du solide et parfois des propriétés de condensation du gaz ; elle peut donc se révéler lente en raison du phénomène de diffusion. En revanche, le retrait d'une couche chimisorbée nécessite des conditions plus dures. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas par exemple du système oxygène–charbon de bois, dans lequel la désorption produit du CO et du CO<sub>2</sub> et non de l'oxygène.
- Généralement, l'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, avec une chaleur de physisorption inférieure à 40 kJ mol<sup>-1</sup>. En revanche, la chaleur de Chimisorption est souvent supérieure à 50 kJ mol<sup>-1</sup>.

**Tableau 1.** La différence entre la physisorption et la Chimisorption [17] :

<b>Caractéristiques</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
<b>Chaleur d'adsorption (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	< 40 kJ/mole	> 80 kJ/mole
<b>Vitesse du processus</b>	Rapide	Lente
<b>Effet de la température sur la capacité de fixation</b>	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
<b>Réversibilité</b>	Réversible	Réversible et irréversible
<b>Spécificité</b>	Non spécifique	Spécifique
<b>Nature de la chaleur d'adsorption</b>	Exothermique	Exothermique et endothermique
<b>Existence d'énergie d'activation</b>	Rarement	Oui
<b>Ordre de grandeur de E<sub>a</sub></b>	Rarement > à quelques cal.mol <sup>-1</sup>	> 20 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Nature de la couche</b>	Mono et multicouches	Monocouche seulement
<b>Transfert d'électrons</b>	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant

### I.3. Paramètres affectant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [18,19]. Il s'agit des paramètres suivants :

#### I.3.1. Structure de l'adsorbant :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### I.3.2. Caractéristiques de la molécule

**a. Taille des molécules adsorbés :** D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

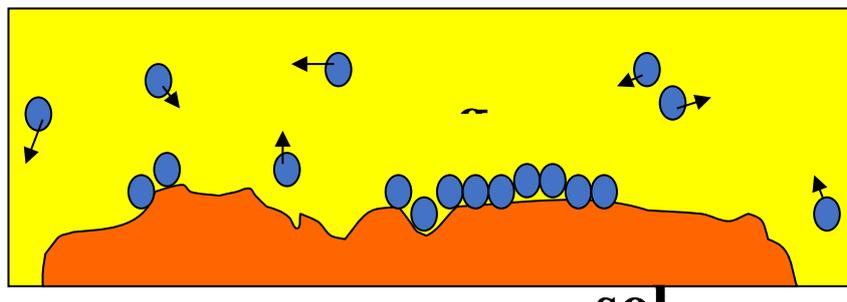
**b. Solubilité :** plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue.

**c. pKa :** un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule. Ainsi, la majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa [20].

**d. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée :** l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

### I.4. Isotherme de Chimisorption

#### I.4.1. L'isotherme d'adsorption de Langmuir (1918) [21] :



**Figure 9.** Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il a pour objectif de décrire la formation d'une monocouche d'un adsorbat que l'on notera sur une surface.

Cet auteur étudia l'adsorption des gaz sur les métaux à haute température et à basse pression, conditions dans lesquelles l'adsorption physique n'intervient pratiquement plus, tandis que l'adsorption chimique aboutit à un véritable équilibre réversible.

Le modèle physique proposé par Langmuir joue un rôle considérable en catalyse. Il suppose que :

- La surface du solide est uniforme : (la surface comporte des sites d'adsorption qui sont tous identiques).
- L'adsorbat est présent en phase gazeuse sous la forme d'un gaz parfait.
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide.
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- L'équilibre adsorption-désorption est assimilable à l'équilibre de vaporisation d'un liquide.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

Soit alors  $\theta$  la fraction de surface déjà couverte par une couche monomoléculaire. La vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de chocs des molécules sur la fraction de surface encore libre :

$$V_a = \alpha P (1 - \theta)$$

La vitesse de désorption est proportionnelle au nombre de molécule adsorbées :

$$V_d = b\theta$$

A l'équilibre :  $V_a = V_d$

$$\theta = \alpha P / (b + \alpha P)$$

En posant  $\lambda = \alpha/b$  (coefficient d'adsorption) :

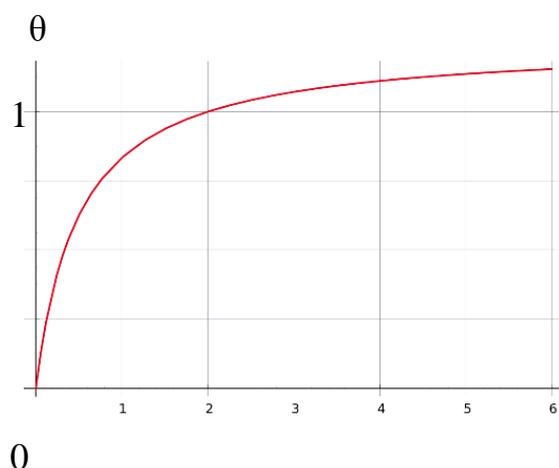
$$\theta = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P}$$

Où :

$\theta$  : est le taux de recouvrement de la surface.

$P$  : la pression du gaz.

$\lambda$  : une constante dite constante d'adsorption de Langmuir qui augmente avec l'énergie de liaison d'adsorption ou avec une diminution de la température.



**Figure 10.** Isotherme d'adsorption de Langmuir

A faible recouvrement,  $\theta$  est sensiblement proportionnel à  $P$ , puis, lorsque  $P$  augmente,  $\theta$  tend vers une valeur limite de 1 correspond au recouvrement du solide par une monocouche.

La grandeur expérimentale est la quantité adsorbée  $q$ , proportionnelle à une constante près au taux de recouvrement  $\theta$ . Si  $q_{\max}$  est la quantité maximale adsorbable, correspondant à  $\theta = 1$ , on peut remplacer  $\theta$  par  $q/q_{\max}$  dans l'expression de  $\theta$  :

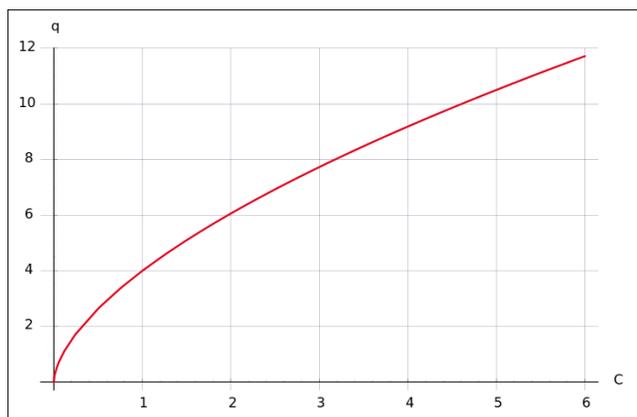
$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P}$$

La représentation de  $1/q$  en fonction de  $1/P$  est linéaire et permet de vérifier le modèle :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \left( 1 + \frac{1}{\lambda P} \right)$$

De la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite on déduit la valeur des paramètres  $q_{\max}$  et  $\lambda$ .

### I.4.2. L'isotherme de Freundlich



**Figure 14.** Isotherme d'adsorption de Freundlich

Cet isotherme est représenté la quantité adsorbée  $q$  (i.e. en mol/kg) en fonction de la concentration en équilibre  $c$  (en mol/L). Le calcul est fait avec  $K = 4$  et  $1/n = 0.6$

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées (lorsque les quantités adsorbées sont très faibles). Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = K \cdot P^{1/n}$$

Les paramètres caractéristiques d'adsorption  $K$  et  $n$  sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{log} K + \frac{1}{n} \text{log} P$$

Ou encore :

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{1/n}$$

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{log} K + \frac{1}{n} \text{log} C$$

Où :

$x$  : masse de l'adsorbat

$m$  : masse de l'adsorbant

$P$  : Pression d'équilibre de l'adsorbat

$C$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution.

$K$  et  $n$  sont des constantes qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température  $T$ .

À haute pression  $\frac{1}{n} = 0$ , donc l'adsorption devient indépendante de la pression.

## **I.5. Cinétique d'adsorption**

### **I.5.1. Définition des vitesses**

La vitesse  $r$  d'adsorption sur un échantillon solide donné est le nombre de molécules s'adsorbant à la surface de ce solide par unité de temps. Si le solide est de structure homogène, il est préférable de caractériser la cinétique d'adsorption du matériau en rapportant la vitesse à l'aire  $a$  ( $m^2$ ) du solide, on définit la vitesse spécifique superficielle  $r_A=r/a$ . cette vitesse  $r_A$  s'exprime par exemple en  $\text{mol. s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ .

Inversement, la vitesse spécifique superficielle de désorption est le nombre de molécules se désorbant d'une unité de surface du solide par unité de temps.

On peut également rapporter la vitesse à la masse  $m$ (g) de solide ; il s'agit alors de la vitesse spécifique massique  $r_w$ .

On a donc les relations suivantes entre les vitesses :

$$r = r_A a = r_w m$$

### **I.5.2. Cinétique de Chimisorption**

#### **I.5.2.1. Chimisorption non dissociative**

Formellement, le traitement de la Chimisorption non-dissociative est identique au cas de la physisorption. Il existe cependant cette fois une notable énergie d'activation d'adsorption  $E_a$ , alors que la physisorption, on considère un complexe activé au même niveau d'énergie que le couple  $(X, *)$  de la molécule et du site séparés.

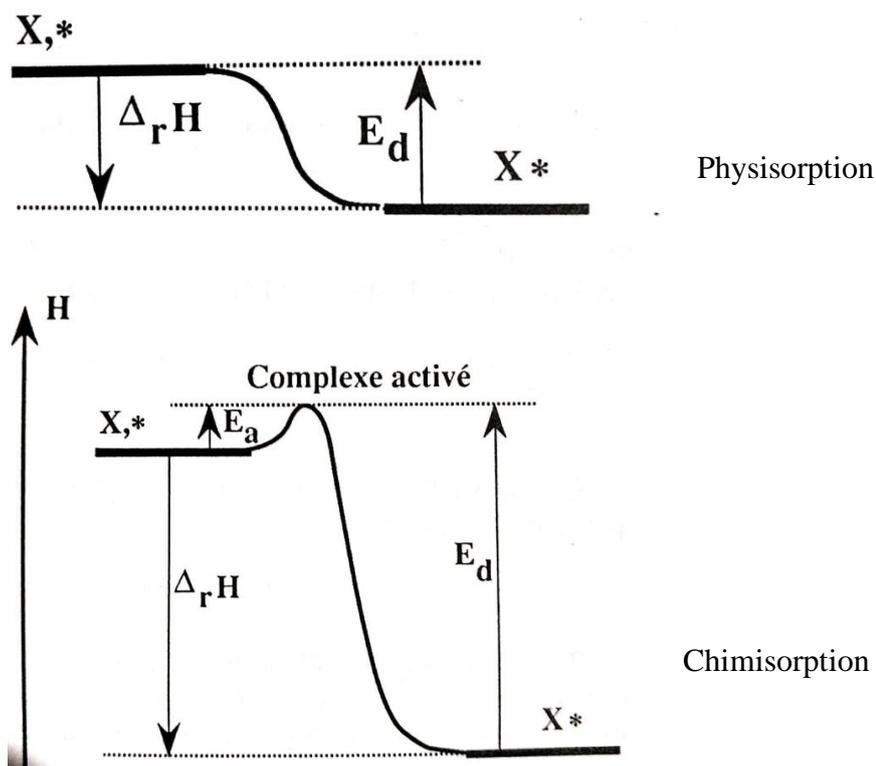


Figure 12. Diagramme enthalpie de processus de physisorption et Chimisorption

Les expressions formelles des vitesses d'adsorption sur une surface nue et de désorption peuvent donc s'écrire formellement :

$$r_a^0 = A_a \exp(-E_a/RT) \cdot P = K_a P \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2})$$

$$r_d = A_d \exp(-E_d/RT) \cdot [X^*] = K_d \theta \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2})$$

On remarquera en particulier la propriété fondamentale reliant les énergies d'activation, assimilées aux écarts enthalpiques :

$$(H_{CA} - H_{X^*}) = (H_{CA} - H_{X,*}) + (H_{X,*} - H_{X^*})$$

Soit, en introduisant la chaleur d'adsorption ( $\Delta_r H < 0$ ) :

$$\Delta_r H = E_d - E_a$$

### I.5.2.2. Chimisorption dissociative

L'adsorption dissociative d'une molécule  $X_2$  (par exemple  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) en deux fragments identiques s'écrit :



Dans le modèle de Langmuir, le phénomène peut être considéré comme la réaction de  $X_2$  sur une espèce double site,  $**$  constituée de deux sites libres adjacents comme le montre le schéma suivant :



$X**X$  représente le double site ayant adsorbé la molécule dissociée. Ce double site occupé est formellement identique à deux sites voisins occupés,  $X^*$ . Les deux fragments adsorbés  $X^*$  sont alors complètement indépendants. En particulier, ils peuvent migrer séparément. La terminologie  $X**X$  rappelle seulement que les deux fragments  $X^*$  sont nécessairement voisins à leur formation.

Ainsi, pour l'adsorption dissociative sur la surface nue, on retrouve formellement la même expression que dans le cas de l'adsorption non-dissociative :

$$r_a^0 = A_a \exp(-E_a/RT). P_{X_2} = K_a P_{X_2} \quad (\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2})$$

Le phénomène se complique lorsque l'on considère une surface partiellement recouverte, le taux de recouvrement étant  $\theta$ .

### I.6. Conclusion

- La surface joue un rôle déterminant en ce qu'elle gouverne la vitesse de la réaction.
- Elle agit (ou peut agir) comme catalyseur.
- Elle peut aussi inhiber la réaction.
- Ses utilisations industrielles sont considérables.

### Partie 3 : les méthodes de la chimie quantique

#### I.1. Introduction sur la chimie computationnelle

Les fondements de la Chimie Quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born, Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock développèrent la méthode du champ autocohérent qui permit d'effectuer les premiers calculs ab initio sur des systèmes diatomiques. Il fallut attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En 1970, Pople créa Gaussian qui est aujourd'hui le logiciel de modélisation de très loin le plus utilisé. Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode B3LYP, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT. En 1998, le prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans le domaine de la chimie informatique et la modélisation moléculaire (chimie quantique) [22,23].

Le Développement important des moyens informatiques (mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie, ...) au cours de ces dernières années a permis à la chimie de s'enrichir d'outils informatiques spécialement dédiés à la représentation des molécules. Ainsi un nouvel outil est apparu permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire "la Modélisation Moléculaire". La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calculs théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique, ...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire permet d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées, elle est donc complémentaire à l'expérience.

#### I.2. Bases de la chimie quantique

Pour étudier les clusters métalliques qui font l'objet de notre article, nous avons besoin de connaître les propriétés structurales et énergétiques de ces clusters, telles que géométrie,

fréquences vibratoires, énergies de liaison et moments magnétiques, Il peut être obtenu par calcul quantique ab initio. Pour cela, il faut choisir Méthodes de calcul et fonctions de base pour le développement de fonctions ondes moléculaires. Pour l'informatique quantique, on distingue généralement deux catégories Méthode quantique :

- 1- Une méthode dérivée du cadre Hartree-Fock (HF), qui détermine Les propriétés électroniques des systèmes moléculaires à n électrons nécessitent la connaissance de la fonction d'onde multi-électronique  $\Psi(1,2,\dots,n)$ .
- 2- Les méthodes dites de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont basées sur différentes approximations. La dernière méthode, qui prend en compte la corrélation électronique très efficace, est devenue Chimique.

### **I.2.1. Méthodes ab initio :**

Le but ultime en chimie quantique est de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger, ce qui revient à chercher les énergies. Les méthodes ab-initio sont des méthodes non empiriques, il n'y'a pas d'approximation à faire sauf celle de Born Oppenheimer et l'approximation OM-CLOA [24]. Dans les méthodes ab-initio, toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement. Cette méthode permet d'obtenir des résultats fiables et précis pour des molécules de petite taille. Cependant il est également possible d'obtenir de bons résultats à partir de méthodes quantiques moins exigeantes en moyens informatiques : les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont atteint un niveau de fiabilité compétitif avec des méthodes ab initio incluant la corrélation électronique, tout en permettant de réduire considérablement la charge de calculs.

#### **I.2.1.1. L'équation de Schrödinger**

La mécanique quantique s'appuie sur une approche mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger [25] :

$$H\Psi = E\Psi \dots\dots\dots(1)$$

Où :

$\Psi$  : est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute information du système.

E : L'énergie totale du système.

H : Est l'opérateur hamiltonien contient tous les termes énergétiques du système.

Cette équation ne peut pas se résoudre pour des systèmes moléculaires, y compris les plus simples, et approximations sont adaptées.

La première approximation en chimie quantique est de considérer l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps, et pour un système de « N » noyaux et « n » électrons.

L'hamiltonien s'écrit en unités atomiques.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{R_{iI}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

$T_e$  : Energie cinétique des électrons.

$T_N$  : Energie cinétique des noyaux.

$V_{e,N}$  : Energie d'attraction des électrons par les noyaux.

$V_{N,N}$  : Energie de répulsion entre les noyaux

Avec :

$M_I$  : La masse du noyau.

$Z$  : Le nombre atomique.

$\nabla$  : L'opérateur de Laplace.  $\nabla_i = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

La résolution exacte de cette équation conduit à des calculs encore inenvisageables, à cause des interactions entre les électrons, qu'elle ne peut être résolue exactement que dans rares cas par exemples l'atome d'hydrogène, et les ions hydrogénoïdes.

Cette complexité oblige à chercher des approximations de Born- Oppenheimer.

### **1.2.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer :**

L'approximation de Born-Oppenheimer [26] est utilisée pour simplifier le problème moléculaire en séparant les mouvements électroniques et nucléaires. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux, peuvent s'adapter

quasi instantanément aux déplacements nucléaires. Ainsi, la distribution électronique au sein d'une molécule dépend surtout de la position des noyaux et non pas de leurs vitesses.

### **I.2.2. Méthodes semi-empiriques :**

Elles sont utilisées pour modéliser les systèmes moléculaires de grande dimension. Elles sont basées sur deux approximations, la première consiste à ne considérer que la couche de valence (les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système). La seconde annule les intégrales de répulsion électroniques multicentres. Utilisant des paramètres ajustés aux résultats expérimentaux, elles peuvent conduire parfois à d'importantes erreurs dans l'évaluation des énergies totales. Les principales méthodes semi-empiriques sont les suivantes :

CNDO : Complete Neglect of Differential Overlap [27,28]: Elles négligent complètement les intégrales des répulsions entre atomes non chimiquement liés.

INDO : Intermediate Neglect of Differential Overlap [27,28]: les approximations introduites sont presque les mêmes que celles de CNDO, sauf par l'estimation des intégrales biélectroniques. MINDO : Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap [29,30]: les intégrales biélectroniques à deux centres sont estimées selon l'approximation d'Ono. Elles constituent une bonne alternative pour le calcul exact des énergies de formation, des potentiels d'ionisation et des distances interatomiques dans la plupart des molécules de dimension moyenne.

AM1 "Austin Model 1" [31]

PM3 "Parametrization Model 3" [32]

Ces méthodes offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier.

### **I.2.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :**

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité on exprime l'énergie en fonction de la densité électronique. Les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L.H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930) sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie [27]. La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn

en 1964 [28], qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique. Les deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

### **I.2.3.1. Les principales méthodes de la DFT**

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation.

#### **I.2.3.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi.

Dans cette approximation on considère un système modèle d'un gaz homogène d'électron pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace.

Grace à ce modèle, on peut exprimer la densité électronique qui est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation de la façon suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr$$

Où :  $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électron de densité  $\rho(r)$ .

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

#### **I.2.3.1.2. L'approximation des gradients généralisés (GGA) :**

La densité électronique d'un système est non seulement non uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (par exemple, lors du passage d'une couche électronique à une autre dans un atome, ou d'un atome à un autre dans une couche atomique). Ainsi, la première amélioration que l'on peut apporter à la méthode LDA consiste à exprimer la fonction d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée "approximation d'expansion de gradient" (GEA). Il convient aux systèmes où la

densité électronique change lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère être pire que le LDA. La solution est alors de réécrire l'expression de corrélation d'échange sous une forme similaire à LDA :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}^{GGA} (\rho, \nabla \rho) \, dr$$

Où  $\epsilon_{XC}^{GGA}$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Depuis, de nombreuses fonctions ont été développées pour l'échange et la corrélation. Parmi les plus connues et les plus couramment utilisées figurent les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [33] et Perdew et Wang (PW91) [34]. Pour la corrélation, entre autres, nous avons les fonctionnelles de Perdew (P86) [35], Lee, Yang et Parr (LYP) [36] et Perdew et Wang (PW91) [34]. Toutes ces fonctionnelles peuvent améliorer l'estimation des énergies de liaison ainsi que des barrières énergétiques dans les molécules par rapport aux approximations LDA locales.

### I.2.3.1.3. Les fonctionnelles hybrides

S'appuyant sur le formalisme des connexions adiabatiques, il convient également de mentionner les fonctionnelles dites « hybrides » [37]. Ce principe découle de la question de savoir si l'échange Hartree-Fock peut être utilisé dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie de l'orbitale de Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée à la fonctionnelle GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation généralisée du gradient. La première fonction de ce type a été proposée par Becke et contenait 50 % d'échange HF, c'est la fonctionnelle « half and half » [38]. Elle présente l'inconvénient de contenir une proportion disproportionnée d'échange HF, et la fonction de ce type, la plus couramment utilisée aujourd'hui est celle connue sous l'acronyme B3LYP [39]. Il s'agit d'une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, ainsi que la corrélation locale de Lee, Yang et Parr (VWN) et les fonctionnelles corrigées du gradient. Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été menés pour développer de nouvelles fonctions ab initio sans paramètres. Actuellement, il n'existe qu'une seule fonction de ce type, développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [40], qui s'est avérée très efficace pour les calculs de géométrie, de fréquence et d'énergie d'excitations électroniques.

### I.2.4. Fonctions de base

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO. Le nombre et la configuration des fonctions d'orbitales atomiques est l'ensemble des fonctions de base (basis set). Le choix de la base a une forte influence sur le temps de calcul et la précision des résultats obtenus. Plus la base sera étendue, plus elle ressemblera aux orbitales atomiques réelles et meilleurs seront les résultats numériques. Toutefois, les calculs seront également plus longs, sans parfois que le gain en précision soit remarquable. Ainsi, comme bien souvent en chimie numérique, tout l'art réside dans le choix d'un modèle théorique alliant précision des résultats et rapidité de calcul. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) [41] et celles de Type Gaussiennes (GTO) [42].

#### I.2.4.1. Les orbitales de Slater

Les orbitales de type Slater (en anglais Slater-type orbitals, STO) sont des fonctions utilisées comme orbitales atomiques dans les méthodes de combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Elles se distinguent par la forme de leur composante radiale, donnée par :

$$R(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Où :

$n$  : joue le rôle du nombre quantique principal,  $n = 1, 2, \dots$ ,

$N$  : est une constante de normalisation,

$r$  : est la distance de l'électron au noyau atomique, et

$\zeta$  : est une constante liée à la charge effective du noyau.

Il est courant d'utiliser la forme réelle des harmoniques sphériques dépendante des coordonnées polaires  $\theta$  et  $\varphi$  comme partie angulaire de l'orbitale de Slater.

Ces fonctions furent ainsi appelées d'après le physicien John Slater qui les introduisit en 1930. L'inconvénient des STO est l'impossibilité de calculer analytiquement les intégrales à multiples centres comme les intégrales biélectroniques. Elles sont cependant d'une grande précision pour les systèmes atomiques et diatomiques car elles permettent de reproduire correctement les vraies orbitales.

#### I.2.4.2. Les orbitales de types gaussien

Dorénavant, les fonctions de base principalement utilisées sont les Orbitales de Type Gaussiennes ou GTO. En effet, l'évaluation des intégrales biélectroniques sont beaucoup plus

faciles car la multiplication de deux gaussiennes donne une gaussienne, ce qui n'est pas le cas des STO. De plus, une STO peut être représentée approximativement par une combinaison linéaire de trois ou plusieurs GTOs. La définition d'une gaussienne en coordonnées cartésiennes (x,y,z) est :

$$\varphi_{\zeta,i,j,k}(x,y,z) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}$$

i, j, et k, sont des nombres entiers qui déterminent le type d'orbitale. Par exemple, lorsque  $i + j + k = 0$ , la fonction représente une orbitale de type s,  $i + j + k = 1$  les orbitales de type p et  $i + j + k = 2$  permet d'obtenir des orbitales de type d et s.  $\alpha$  est un exposant qui contrôle la largeur de la GTO. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

Les orbitales GTO (Gaussian type orbitals) sont une version approchée des STO. L'exponentielle décroissante est décrite par une combinaison linéaire de gaussiennes. Le recouvrement, ainsi que d'autres intégrales, sont plus aisément calculables avec des fonctions de base gaussiennes. Cela offre un gain de temps de calcul. Les plus petites d'entre elles portent le nom de bases minimales. Elles sont construites seulement à partir des OAs occupées dans les atomes qui constituent la molécule.

#### **I.2.4.3. Base minimale**

Une base minimale comprend une fonction représentant l'orbitale 1s pour l'atome d'hydrogène et cinq fonctions (1s, 2s, 2px, 2py, et 2pz) pour chaque atome de la deuxième période du tableau périodique. Cette base est notée STO-3G. Cette notation fait référence aux orbitales STO-nG élaborées par Hehre, Stewart, et Pople (1969) où n représente le nombre de gaussiennes ajustées à une Orbitale de Type Slater pour représenter une OA. Même si l'atome de lithium et de béryllium n'utilisent pas d'orbitales p, les trois fonctions 2p leur sont quand même attribuées car cela a un meilleur effet que l'usage seul de 1s et 2s. La base STO-3G permet de décrire correctement les atomes neutres mais elle donne cependant des résultats médiocres en termes d'énergie et de géométrie de molécule car elle n'arrive pas à modéliser la déformation des densités électroniques des atomes dans une molécule. C'est pourquoi elle n'est pas souvent utilisée pour l'optimisation [43].

#### **I.2.5. L'analyse de population**

Les charges partielles, portées par les atomes au sein d'une molécule, sont assez importantes en chimie, elles peuvent servir à l'étude de la polarité moléculaire, à la réactivité chimique et à la modélisation des interactions intermoléculaires. L'estimation de cette grandeur par Gaussian peut se faire de plusieurs manières. Les charges dites de Mulliken [44] sont fournies par défaut, lors de la réalisation de n'importe quel calcul quanto-chimique. Cependant, ce type de charges

est assez grossier, il n'est utilisé que pour des raisons de simplicité, il est également le plus ancien des modes de description de charges. L'approche d'analyse de population naturelle NBO fournit une estimation plus rigoureuse des charges partielles, elle est surtout utilisée lors d'une étude préliminaire de réactivité chimique. L'évaluation des charges partielles par cette approche se fait à travers un calcul de population électronique. En plus de ces deux techniques de calcul des charges figure une autre classe de méthodes, basée sur l'étude des changements de paramètres topologiques tels que la densité électronique aux points critiques de toutes les liaisons de la molécule. Ces trois dernières méthodes sont surtout utilisées pour l'estimation des charges partielles utilisées pour mener des calculs de mécanique moléculaire.

En plus des charges partielles d'une molécule, le moment dipolaire et la surface du potentiel électrostatique PES sont des données extrêmement importantes pour les chimistes. Si le moment dipolaire est une grandeur bien connue tant pour l'origine physique que pour les applications chimiques, la surface ESP est relativement moins connue ; cette grandeur peut renseigner sur la répartition globale de la densité électronique au sein d'une molécule, elle indique les zones riches et pauvres en densité électronique, grâce à une échelle de couleurs.

### **I.2.6. L'analyse QTAIM**

En plus de la liaison, l'AIM permet le calcul de certaines propriétés physiques sur une base par atome, en divisant l'espace en volumes atomiques contenant chacun exactement un noyau.

La théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité de charge et de ses dérivées ( $\nabla\rho$ ,  $\nabla^2\rho$ ) développée par Bader [23].

Afin de mieux comprendre la liaison, l'analyse topologique a été effectuée et les fonctions d'onde correspondantes ont été générées au même niveau de théorie. Les caractéristiques du point critique de liaison (BCP) ont été obtenues en termes de densité électronique ( $\rho$ ) et c'est laplacien ( $\nabla^2\rho$ ), la densité d'énergie électronique totale (H), la densité d'énergie électronique potentielle (V) et la cinétique lagrangienne énergie (G).

## Références

- [1] H. W. Kroto, J. Heath, O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, 318 (1985) 162.
- [2] Bakry, R.; Vallant, R. M.; Najam-ul-Haq, M.; Rainer, M.; Szabo, Z.; Huck, C. W.; Bonn, G. K. *Medicinal Applications of Fullerenes. Int. J. Nanomedicine* 2 (2007) 639–649.
- [3] A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco, Prato, M. Fullerene C<sub>60</sub> as a Multifunctional System for Drug and Gene Delivery. *Nanoscale* 10 (2011) 4035.
- [4] P. Mroz, G. Tegos, H. Gali, Wharton, T.; Sarna, T.; Hamblin, M. R. *Photodynamic Therapy with Fullerenes. Photochem. Photobiol. Sci.* 6 (2007) 1139–1149.
- [5] B. Smith, Monthieux, M.; Luzzi, D. E. Encapsulated C<sub>60</sub> in Carbon Nanotubes. *Nature*. 396 (1998), 323–324.
- [6] R. Van Noorden, *Chemistry: The Trials of New Carbon. Nature*. 469 (2011) 14–16.
- [7] R.G. Parr et W. Yang, « Density-functional theory of the electronic structure of molecules », *Annu. Rev. Phys. Chem.* 46 (1995) 701-728.
- [8] P. Geerlings, F. proft, W. Langenaeker, *Chem. Rev.* 103 (2003) 1793.
- [9] R. Parr; R. G. Pearson, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.*, Volume 105 (1983) 7512-7516
- [10] R. Parr; L. V. Szentplay; S. Liu Electrophilicity index, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1922-1924.
- [11] R. Parr; W. Yang, Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4049-4050
- [12] H. Poincaré. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, volume 1, 2, 3. Gauthier Villars (1892).
- [13] Miralles, Nicolas De Ro. *Fonction de localisation électronique*. 2020.
- [14] C. Siouani, S. Mahtout et F. Rabilloud, *Etudes des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des systèmes Ge<sub>n</sub> et CuGe<sub>n</sub> (n=2-20) : étude à travers la DFT* (2016).
- [15] k. Boufala, *calcul par la methode de la dynamique moleculaire des structures electroniques des nanostructures d'alliages relaxées*, universite ferhat abbas de setif (2011).
- [16] M-R BABAA, *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois*, Université Henri Poincaré, Nancy-I (2004).
- [17] Gordon M. Barrow, *Physical Chemistry* 6th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc. (1996).
- [18] Perrat C., *Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption. Mémoire de DEA* (2001).

- [19] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse d'état. (2001).
- [20] Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., J. Water Research, 32 (1998) 1662-1672.
- [21] Romain. Chauveau, Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (2014).
- [22] G. Ohanessian, Applications de la Chimie Quantique en Chimie-Cours, École Polytechnique, Orsay (2005).
- [23] R. Pollet, Méthodes de la Chimie Quantique, Cours de Master de Chimie–2 èmeannée, Université Paris-Sud 11 et ENS Cachan, 2006.
- [24] G. Boucekkine, Méthodes de la chimie quantique, Techn. Ing., (2007).
- [25] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem." Annalen der physik 385 (1926) 437-490.
- [26] O. Born, "Zur quantentheorie der molekeln." Annalen der physik 389 (1927) 457-484.
- [27] Pople, John A., and Gerald A. Segal. "Approximate self-consistent molecular orbital theory. III. CNDO results for AB<sub>2</sub> and AB<sub>3</sub> systems." The Journal of Chemical Physics 44 (1966) 3289-3296.
- [28] J. A. Pople, and A. S. Gerald "Approximate self-consistent molecular orbital theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap." The Journal of Chemical Physics 43 (1965) S136-S151.
- [29] M. Dewar, and S. D. Worley. "Photoelectron spectra of molecules. I. Ionization potentials of some organic molecules and their interpretation." The Journal of Chemical Physics 50 (1969) 654-667.
- [30] R. Bingham, D. Michael, and H. Donald. "Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method." Journal of the American Chemical Society 97 (1975) 1285-1293.
- [31] M. Dewar, "Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general-purpose quantum mechanical molecular model." Journal of the American Chemical Society 107 (1985) 3902-3909.
- [32] J. Stewart. "Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method." Journal of computational chemistry 10 (1989) 209-220.
- [33] Becke, A.D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." Physical review A 38 (1988) 3098.

- [34] J. Perdew, J. Perdew, P. Ziesche, and H. Eschrig. "Electronic structure of solids' 91." (1991).
- [35] J. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas." *Physical Review B*. 33 (1986) 8822.
- [36] C. Lee, Y. Weitao, and G. Robert. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical review B*. 37 (1988) 785.
- [37]. J. Harris, R. Jones, "The surface energy of a bounded electron gas." *Journal of Physics F: Metal Physics*. 4 (1974) 1170.
- [38]. Becke, Axel D. "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories." *The Journal of chemical physics*. 98 (1993) 1372-1377.
- [39] Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [40]. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77 (1996) 3865.
- [41] J.C. Slater, "Atomic shielding constants." *Physical Review* 36 (1930) 57.
- [42] D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38 (1988) 3098.
- [43] M. Dewar, and M. Donn. "Alternative view of enzyme reactions." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 82 (1985) 2225-2229.
- [44] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 1955 (10) 1833–1840.

---

# CHAPITRE II

Adsorption des molécules  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NH}_3$   
sur les clusters  $\text{C}_{20}$  et  $\text{MC}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Ru}$ ,  $\text{Ir}$  et  
 $\text{Au}$ )

---

## **II. 1. Introduction**

Au cours des dernières décennies, une grande attention a été portée à la préparation des clusters à travers différentes méthodes chimiques dans des conditions standards, en raison de leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles et de leurs grandes applications dans plusieurs domaines tels que l'électronique, le magnétisme, le stockage d'hydrogène et la catalyse hétérogène [1-6]. Ils sont également largement employés comme porteurs de médicaments dans les sciences biomédicales [7-8]. Parmi ces clusters qui possèdent une grande surface spécifique et une activité catalytique élevée, les nanostructures à base de carbone comme les fullerènes, le graphène et les nanotubes, qui pourraient être utilisés comme nouveaux nanomatériaux pour développer diverses applications mentionnées ci-dessus. En particulier, les fullerènes à base de carbone qui présentent un grand rapport surface/volume et une réactivité élevée peuvent également être utilisées comme nanomatériaux efficaces dans de nombreuses applications telles que les nanocapteurs, l'administration de médicaments et le stockage d'hydrogène [9-13]. Ils ont également été utilisés comme adsorbants puissants pour les composés organométalliques et organiques en raison des performances d'adsorption élevées [14]. Pour ces raisons, ces nanoclusters ont fait l'objet de nombreuses études théoriques ces dernières années pour mieux comprendre leurs propriétés utiles afin d'élargir leurs applications en nanotechnologie et en nanomédecine. Par exemple, le fullerène C<sub>20</sub> comme plus petite cage formée par les atomes de carbone a été considéré par les chercheurs comme un bon adsorbant pour les gaz toxiques et un bon nanocatalyseur pour plusieurs réactions catalytiques [15-18]. En outre, il a été considéré comme un excellent véhicule pour l'administration de médicaments [19, 20]. Par exemple, Pakravan et al. [18] ont examiné la sensibilité du fullerène C<sub>20</sub> envers la molécule de chlorure de cyanogène (CNCl), et leur étude a révélé que C<sub>20</sub> nanocage est capable de détecter la molécule CNCl et pourrait donc être utilisé comme un capteur prometteur pour la détection de la molécule de chlorure de cyanogène. D'autre part, les études expérimentales et théoriques montrent que le dopage des nanoclusters avec des atomes de TM provoque un grand changement dans leur stabilité, leurs propriétés électroniques et catalytiques [21-25]. Cela signifie que le dopage TM de la surface des clusters peut améliorer la réactivité de la surface de cluster en créant les sites actifs, ce qui facilite alors l'adsorption des espèces adsorbées [9, 26-29]. À titre d'exemple, lorsque les clusters Ru ont été dopés avec des atomes de Ge, leur réactivité a été grandement améliorée, et l'activité spécifique a été trouvée environ 2.5 fois supérieure à celle des clusters monométalliques [30]. Les études théoriques ont affermi les

résultats expérimentaux ci-dessus et confirmé que la stabilité relative, les propriétés électroniques et catalytiques des clusters purs peuvent être significativement modifiées lorsqu'ils ont été dopés avec des atomes de TM [27-30]. Le dopage du fullerène C<sub>20</sub> par les atomes d'impureté peut améliorer fortement les propriétés physiques du complexe résultant et le rendre plus réactif envers les molécules environnantes [18, 31-34]. De nombreuses études de calcul ont été menées sur l'effet du dopage TM du fullerène C<sub>20</sub> sur leur réactivité et leurs propriétés électriques, et les résultats obtenus ont indiqué que les clusters dopés TM présentent une meilleure réactivité et une grande sensibilité vis-à-vis des molécules par rapport au fullerène pure. Le dopage des fullerènes à base de carbone par les atomes de TM comme moyen efficace d'améliorer l'adsorption et leurs performances catalytiques a fait l'objet de plusieurs investigations informatiques au cours des dernières années [31-36]. La réactivité et la sensibilité électronique des nanocages C<sub>70</sub> et C<sub>69</sub>T (T= Al et Si) au médicament isoniazidique sont testées par Li et al. [32]. Les résultats montrent que la réactivité a été considérablement augmentée lorsque l'atome C de C<sub>70</sub> a été remplacé par l'atome Si ou Al, et que les valeurs calculées de E<sub>ads</sub> sont de - 51.3 et - 67.9 kcal mol<sup>-1</sup> pour le SiC<sub>69</sub> et AlC<sub>69</sub>, respectivement. L'E<sub>g</sub> de SiC<sub>69</sub> a été considérablement réduit après adsorption par isoniazide par rapport à celui du cluster AlC<sub>69</sub>. Cette réduction d'E<sub>g</sub> permet d'augmenter sa conductivité électrique, donc ce cluster a été considéré par les auteurs comme un nanocapteur prometteur pour la détection de médicaments isoniazide. L'étude théorique sur la prédiction de la sensibilité électronique du C<sub>59</sub>M (M = B, Ga, Al, Ge, P, N et As) pour détecter le gaz SO<sub>2</sub> a été réalisée à l'aide des calculs de DFT de Mahdavi et al. [31]. Ils ont trouvé que la molécule de SO<sub>2</sub> est chimisorbée à la surface des clusters C<sub>59</sub>Si, C<sub>59</sub>Ga et C<sub>59</sub>Al par son atome d'oxygène, et que les énergies d'adsorption calculées varient de - 23.5 à - 46.3 kcal mol<sup>-1</sup>. De plus, pour les clusters C<sub>59</sub>Si et C<sub>59</sub>Ga, leurs valeurs des énergies de gap sont considérablement modifiées lors de l'adsorption de SO<sub>2</sub>, ce qui suggère que ces deux clusters pourraient être des nanomatériaux appropriés pour la détection du dioxyde de soufre. L'interaction des molécules CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub> avec les nanoclusters C<sub>20</sub> et TC<sub>19</sub> (T = Cr, Fe, Ti et Ni) a été systématiquement étudiée par la théorie DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) [29]. Les résultats montrent que le dopage TM du fullerène C<sub>20</sub> peut créer la région électrophile sur la surface des nanoclusters dopés, ce qui est très important pour l'adsorption CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub>. De plus, les calculs montrent également que ces nanoclusters ont une grande capacité d'éliminer les polluants CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et CHCl<sub>3</sub>. L'élimination du gaz moutarde par les clusters MC<sub>19</sub> (M = Ti, Ni et Fe) a été examinée avec succès par Panahi et al. [36] en utilisant la fonctionnelle B3LYP-D3. Les énergies d'adsorption

obtenues sont respectivement à 22.9, 24.2 et 26.8 kcal mol<sup>-1</sup> pour les clusters FeC<sub>19</sub>, TiC<sub>19</sub> et NiC<sub>19</sub>. Les valeurs indiquent que l'adsorption peut être considérée comme une forte chimisorption. L'analyse de la charge de NBO indique que le transfert de charge se produit de la molécule de moutarde aux clusters. Soltani et al. [20] ont examiné l'adsorption de molécules de Soman, de chlorosomane, de sarin et de chlorosarine (agents de guerre chimique) sur le fullerène pure et co-dopé de C<sub>20</sub> à l'aide de la fonction GGA-PBE. Ils ont montré que l'interaction de cluster co-décoré avec les agents de guerre chimique a été trouvée plus stable que celle du fullerène C<sub>20</sub>. Les résultats ont également montré que les propriétés structurales et électroniques du fullerène dopé ont été modifiées lorsque les molécules ci-dessus sont adsorbées sur leur surface. De plus, les paramètres thermodynamiques obtenus dans leur étude ont démontré que l'adsorption entre adsorbant et adsorbat était exothermique et thermodynamiquement possible à température ambiante.

Dans le travail actuel, nous avons étudié les propriétés du C<sub>20</sub> dopé avec des métaux de transition tels que Ir, Ru et Au et leurs interactions avec les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les atomes Ir, Ru et Au qui ont été choisis comme dopants dans notre étude montrent une haute activité catalytique et une bonne sélectivité dans plusieurs réactions catalytiques [37-39], et donc leur introduction dans la nanocage C<sub>20</sub> peut considérablement améliorer sa réactivité envers ces molécules. D'autre part, les molécules de N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sont considérées comme les principaux polluants atmosphériques ayant des effets désastreux sur l'environnement et la santé humaine [40]. Ils font également partie des gaz toxiques qui participent grandement à l'appauvrissement de la couche d'ozone dans l'atmosphère. À cet égard, il est très souhaitable de développer et de construire des nanocatalyseurs efficaces et sélectifs pour éliminer ces molécules, réduisant ainsi leur danger pour l'environnement. Leur élimination par le processus d'adsorption (associatif ou dissociatif) à l'aide d'un nanocatalyseur à base de métaux est l'un des objectifs les plus importants de la recherche.

## **II. 2. Méthode de calcul**

Tous les calculs ont été effectués sur les clusters (C<sub>20</sub>, RuC<sub>19</sub>, IrC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>) avec et sans interaction avec les molécules (NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>) par la fonctionnelle hybride B3LYP et le Lanl2dz (pour les atomes Ru, Ir et Au) et le 6-311G (d,p) (pour les atomes N, O et C) comme

bases de calculs implémentées dans le logiciel Gaussian 09 [41]. La fonctionnelle B3LYP a souvent été utilisée pour calculer la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des nanomatériaux pour ses résultats précis qui sont proches des données expérimentales [29, 42]. En outre, cette méthode a été fréquemment utilisée pour évaluer l'adsorption et les performances catalytiques des nanostructures à base de carbone pour sa capacité à donner d'excellents résultats, qui convergent bien avec les résultats expérimentaux [18, 43].

D'autre part, d'autres études indiquent que la méthode B3LYP sous-estime les écarts HOMO-LUMO et les énergies à l'état excité, mais les fonctionnelles séparées par plage sont un moyen de corriger cette déficience [44,45].

L'énergie d'adsorption ( $E_{ads}$ ) des molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> sur la surface des clusters C<sub>20</sub> et MC<sub>19</sub> (M = Ru, Ir et Au) a été calculée par l'expression suivante :

$$E_{ads} = E_{Molécule/Cluster} - (E_{Cluster} + E_{Molécule}) \quad (1)$$

Où  $E_{Molécule/Cluster}$  est l'énergie totale du complexe formé entre le cluster et la molécule lors du processus d'adsorption.  $E_{Cluster}$  et  $E_{Molécule}$  sont les énergies totales du cluster et de la molécule, respectivement.

La dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) sont deux paramètres utiles qui sont utilisés principalement dans les sciences du cluster pour déterminer la stabilité ou la réactivité du cluster. Sur la base du théorème de Koopmans [46], les valeurs de  $\eta$  et  $s$  ont été estimées par les formules suivantes :

$$\eta = \frac{1}{2} ( E_L - E_H ) \quad (2)$$

$$s = 1 / 2\eta \quad (3)$$

Dans lequel :

$E_H$  est l'énergie totale de la plus haute orbital moléculaire occupée et  $E_L$  est l'énergie de la plus basse orbital moléculaire inoccupée.

Le moment dipolaire ( $\mu$ ) et la polarisabilité ( $\alpha_0$ ) des clusters et de leurs complexes formés par leur interaction avec les molécules ci-dessus ont été calculés à l'aide des expressions suivantes:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4)$$

$$\alpha_0 = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5)$$

Les valeurs de la première hyperpolarisabilité ( $\beta_0$ ) de tous les systèmes étudiés ont été calculées par l'équation (6). Cette quantité physique a été considérée comme un coefficient de réponse optique non linéaire pour un nanomatériau donné.

$$\beta_0 = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (6)$$

La sensibilité électronique des clusters aux molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> pour une température donnée (T) a été estimée par l'équation (7). Sur la base de cette équation, l'écart d'énergie ( $E_g$ ) du cluster est directement lié à sa conductivité électrique ( $\sigma$ ). Le transfert de charge entre les clusters et les molécules ci-dessus pendant le processus d'adsorption peut modifier considérablement l'écart d'énergie du système, de sorte qu'une grande variation d' $E_g$  peut être observée, ce qui peut générer à un signal électrique. Ce résultat peut être considéré comme un critère d'évaluation de la sensibilité électronique d'un nanomatériau.

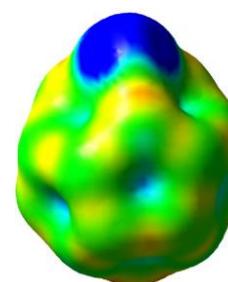
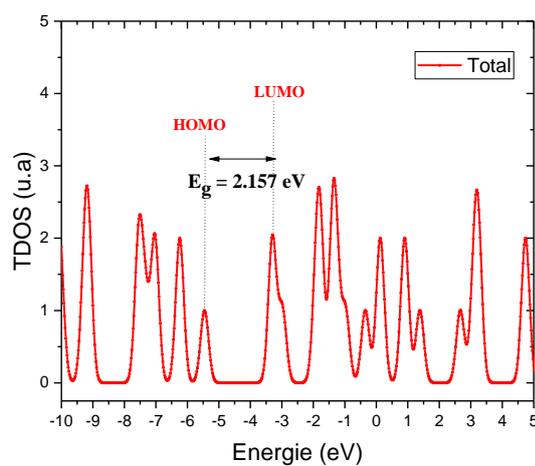
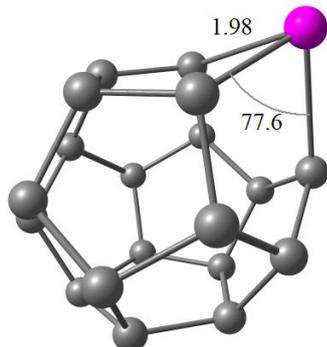
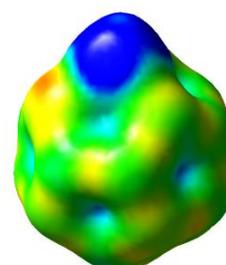
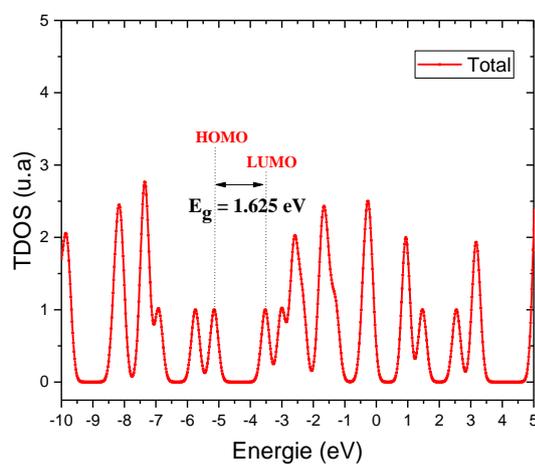
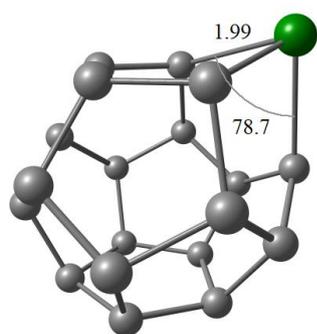
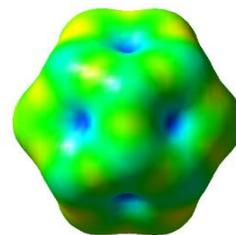
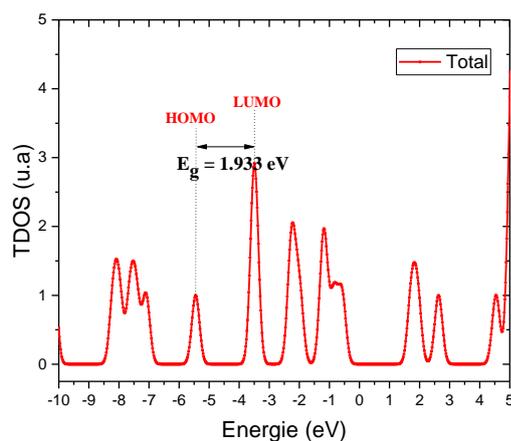
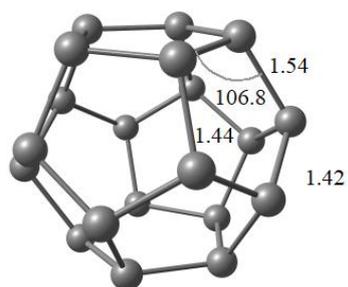
$$\sigma = A T^{3/2} \exp(-E_g / 2 k T) \quad (7)$$

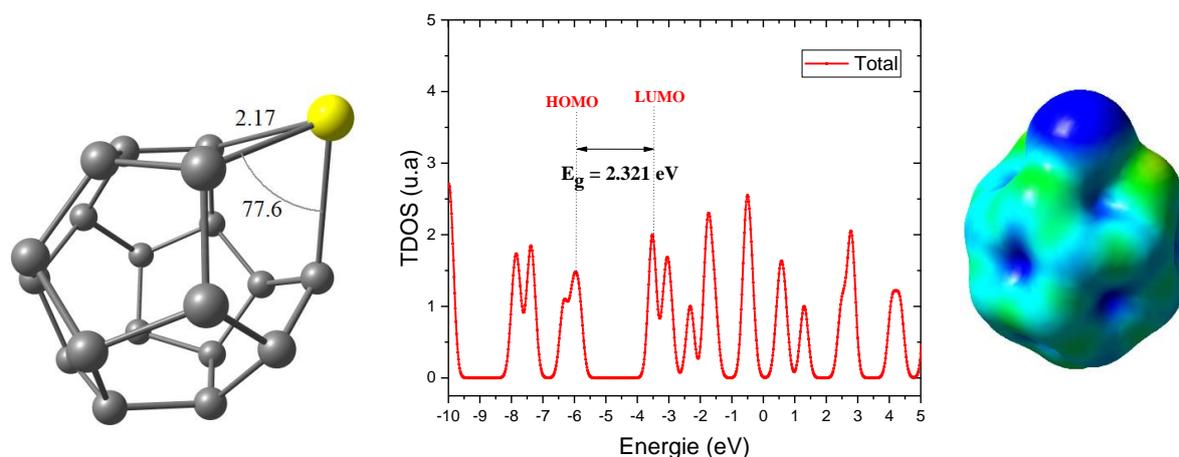
Où A est une constante (électrons/m<sup>3</sup> K<sup>3/2</sup>) et k est la constante de Boltzman.

## **II. 3. Résultats et discussion**

### **II. 3.1 Propriétés électroniques des nanocages C<sub>20</sub> dopées par les atomes Ru-, Ir- et Au.**

Les géométries les plus stables, les paramètres structuraux, la densité d'états (DOS) et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des clusters dopés RuC<sub>19</sub>, IrC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub> ont été montrés dans la figure 1.





**Figure 1.** Structures optimisées, densité d'états (DOS) et isosurfaces de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les clusters C<sub>20</sub> et Ir, Ru et Au-C<sub>19</sub>.

Leurs énergies des états HOMO et LUMO, les énergies de liaison ( $E_b$ ), l'énergie de gap ( $E_g$ ), le moment dipolaire ( $\beta$ ), la charge électronique sur l'atome de métal ( $q_M$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) ont également été calculés et résumés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Energie de liaison ( $E_b$ ), les énergies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$  and  $E_L$ ), l'écart énergétique ( $E_g$ ), la charge sur le métal ( $Q_M$ ), variation d' $E_g$  ( $\Delta E_g$ ), moment dipolaire ( $\beta$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ) et la douceur ( $s$ ) des clusters C<sub>20</sub> et Ir-,Ru- et Au- C<sub>19</sub>.

Cluster	$E_b$ (eV/atom)	$E_H$ (eV)	$E_L$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\Delta E_g$ (%)	$\beta$ (Debye)	$q_M$ (e)	$\eta$ (eV)	$s$ (eV <sup>-1</sup> )
C <sub>20</sub>	-6.119	-5.442	-3.510	1.933	-	0.000	-	0.966	0.518
IrC <sub>19</sub>	-6.040	-5.143	-3.517	1.625	-15.93	3.566	+0.573	0.813	0.615
RuC <sub>19</sub>	-6.011	-5.449	-3.293	2.157	11.59	3.450	+0.610	1.078	0.464
AuC <sub>19</sub>	-5.770	-5.847	-3.526	2.321	20.07	1.417	+0.599	1.161	0.431

Comme il a été illustré dans la figure 1, la nanocage C<sub>20</sub> est formée de douze anneaux pentagonaux avec des liaisons C-C variant de 1.42 à 1.54 Å, qui sont en bon accord avec les valeurs théoriques rapportées par Baei et al. [47]. L'angle de liaison C-C-C était de 106.8°. La valeur d' $E_b$  de la nanocage C<sub>20</sub> est de - 6.119 eV, reflétant une grande stabilité chimique de ce fullerène. Le dopage de C<sub>20</sub> avec les atomes Ru, Ir et Au réduit la valeur d' $E_b$  de 1.8 %, 2.1 %

et 5.7 % pour les clusters RuC<sub>19</sub> (- 6.011 eV), IrC<sub>19</sub> (- 6.040 eV) et AuC<sub>19</sub> (- 5.770 eV), respectivement. Cette légère diminution d'E<sub>b</sub> lors du dopage indique que les clusters de C<sub>20</sub> dopés par les métaux sont très stables, en raison de leurs grande valeur négative d'E<sub>b</sub>. Il a également été constaté que les énergies des orbitales HOMO et LUMO de la nanocage C<sub>20</sub> se situent respectivement à - 5.442 et - 3.510 eV, soit une énergie de gap de 1.933 eV, suggérant un comportement semi-conducteur de ce nanomatériau. Le moment dipolaire calculé de la cage C<sub>20</sub> est zéro. Lorsqu'un atome C de la cage C<sub>20</sub> est remplacé par un atome Ru, Ir ou Au, la géométrie de la nanocage C<sub>20</sub> est légèrement modifiée (voir Figure 1), dans laquelle l'atome métallique est un peu éloigné de la surface de la nanocage. Cette légère déformation est attribuée au grand diamètre de l'atome de métal par rapport à celui de l'atome de carbone substitué. Ainsi, la longueur de la liaison M-C était allongée à 1.98, 1.99 et 2.17 Å pour les clusters RuC<sub>19</sub>, IrC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>, respectivement. L'angle de liaison C-M-C a été considérablement réduit lors du dopage, et sa valeur est d'environ 78.0° pour les trois nanoclusters. En outre, il a été observé que la réactivité et les propriétés électroniques du fullerène C<sub>20</sub> comme l'énergie de gap (E<sub>g</sub>), le moment dipolaire (β), la dureté chimique (η) et la mollesse (s) sont sensiblement affectés par la substitution d'un atome de carbone de la cage C<sub>20</sub> par un atome de métal. Les résultats montrent une diminution d'environ 16 % d'E<sub>g</sub> pour le cluster IrC<sub>19</sub>. Cette diminution implique une amélioration de la réactivité de l'IrC<sub>19</sub> lors du dopage. Contrairement au cluster IrC<sub>19</sub>, le gap énergétique des clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub> a été augmenté (E<sub>g</sub> = 2.157 eV pour RuC<sub>19</sub> et E<sub>g</sub> = 2.321 eV pour AuC<sub>19</sub>), ce qui a entraîné une augmentation de leur stabilité après substitution de l'atome C par Ru ou Au. L'analyse de la charge AIM a été effectuée sur les clusters dopées afin de calculer les charges atomiques dans les clusters.

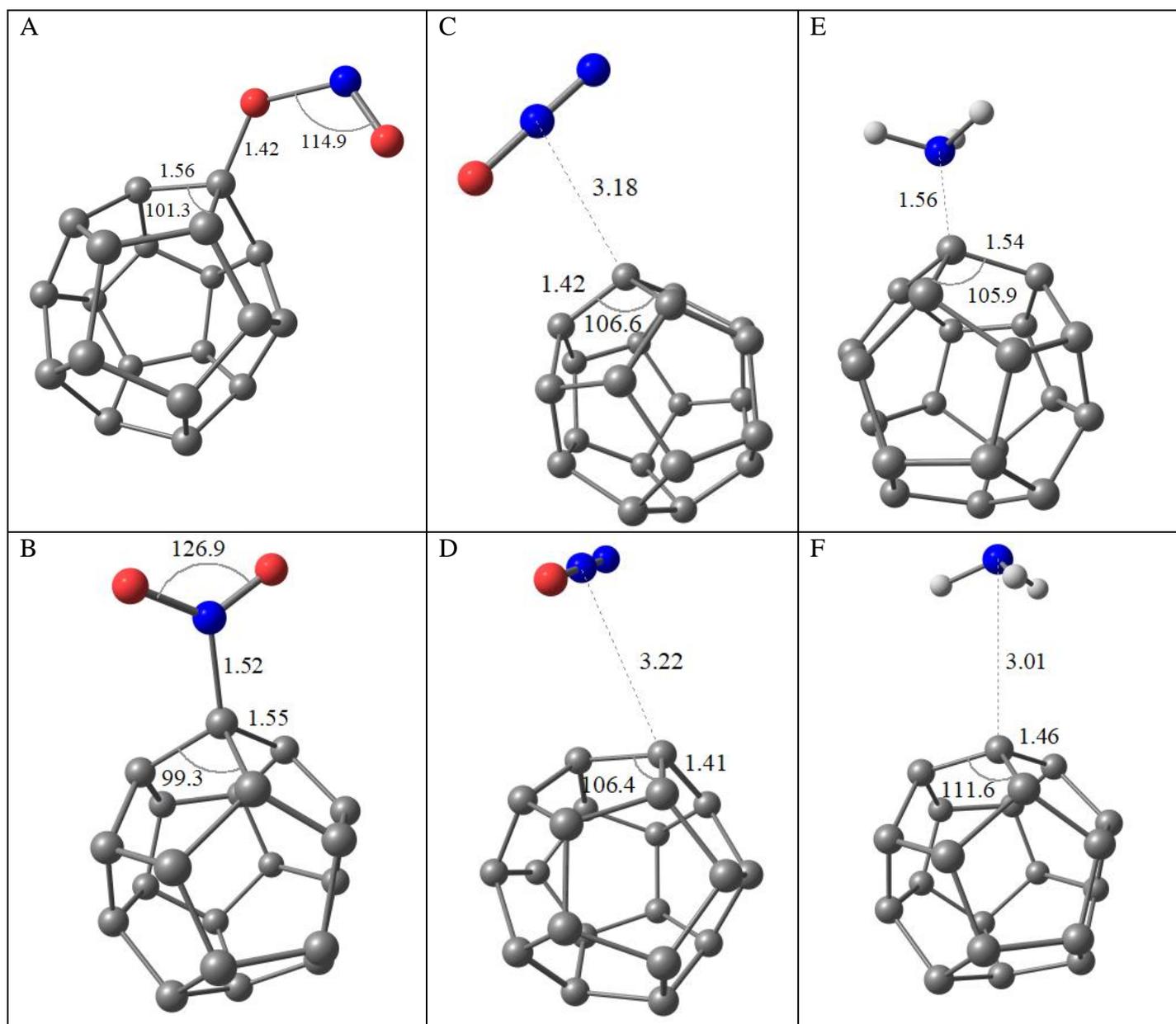
Comme indiqué dans le tableau 1, l'atome de métal porte une charge de + 0.573, + 0.610 et + 0.599 |e| dans les clusters IrC<sub>19</sub>, RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>, respectivement. Les isosurfaces du MEP (figure 1) confirment les résultats obtenus par l'analyse de l'AIM où :

L'atome de métal dans les clusters s'est avéré être chargé positivement (couleur bleue). Ce résultat reflète que l'atome de métal dans les clusters de MC<sub>19</sub> pourrait être considéré comme un site d'adsorption actif pour une attaque nucléophile. Ainsi, ce site métallique pourrait facilement interagir avec les molécules riches en électrons telles que N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. En outre, les résultats montrent que le dopage des métaux de la cage C<sub>20</sub> modifie fortement la répartition de la charge dans les clusters formés et affecte ainsi leurs moments dipolaires. Ainsi,

la valeur du moment dipolaire a été modifiée après le dopage et sa valeur a été augmentée à 1.417, 3.450 et 3.566 D pour les clusters AuC<sub>19</sub>, RuC<sub>19</sub> et IrC<sub>19</sub>, respectivement. La dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) ont été calculées afin d'évaluer la réactivité des clusters étudiées (voir tableau 1). Comme le montre le tableau 1, les valeurs estimées de  $\eta$  et  $s$  pour la cage C<sub>20</sub> pure sont respectivement de 0.996 eV et de  $0.518 \text{ (eV)}^{-1}$ . En se basant sur les résultats énumérés au tableau 1, il a été constaté que le dopage par un métal augmente les valeurs de la dureté chimique à 1.078 eV et 1.161 eV pour les clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>, respectivement, tandis que la valeur de  $\eta$  a été réduite à 0.813 eV pour le cluster IrC<sub>19</sub>. La tendance inverse a été obtenue pour les valeurs de la mollesse, leurs valeurs ont été réduites à 0.464 et 0.431  $(\text{eV})^{-1}$  pour les clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>, tandis que la valeur  $s$  du cluster IrC<sub>19</sub> a été augmentée à  $0.615 \text{ (eV)}^{-1}$ . En se basant sur les résultats ci-dessus, on peut dire que le dopage de C<sub>20</sub> avec l'atome Ru ou Au augmente (réduit) la stabilité (réactivité) des clusters dopés, tandis que l'introduction de l'atome Ir en C<sub>20</sub> réduit (augmente) la stabilité (réactivité) du cluster formé. Ce résultat démontre que le cluster IrC<sub>19</sub> possède des propriétés catalytiques importantes par rapport à celles des clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>. En d'autres termes, les clusters Ru- et AuC<sub>19</sub> sont moins réactifs envers les petites molécules que le cluster IrC<sub>19</sub>. Cette constatation confirme les résultats ci-dessus obtenus pour le gap énergétique des mêmes clusters.

### **II. 3.2 Adsorption de NO<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> sur le cluster C<sub>20</sub>.**

Dans cette section, l'interaction entre les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> et le cluster C<sub>20</sub> a été examinée. Afin de trouver les configurations les plus stables, plusieurs orientations possibles des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> au-dessus de la surface du fullerène C<sub>20</sub> ont été testées. Avant les optimisations, les molécules de N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> étaient localisées au-dessus de la surface de la nanocage C<sub>20</sub> à travers son site nucléophile (atome d'oxygène ou d'azote), dans lequel le site nucléophile des molécules ci-dessus a une grande tendance à attaquer le site électrophile existant sur la surface de la nanocage. En plus des deux orientations précédentes, une troisième géométrie du complexe a également été considérée dans nos calculs, dans laquelle les molécules ci-dessus sont placées parallèlement à la surface de la nanocage C<sub>20</sub>. Après optimisation complète, toutes les configurations obtenues ont été analysées. Seules les configurations d'adsorption les plus stables sont maintenues. Deux configurations stables ont été prévues pour chaque complexe optimisé. Les structures d'adsorption les plus stables pour les complexes NO<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> (A et B), N<sub>2</sub>O-C<sub>20</sub> (C et D) et NH<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> (E et F) sont illustrées sur la figure 2.



**Figure 2.** Les configurations les plus stables pour les complexes NO<sub>2</sub>/C<sub>20</sub>, N<sub>2</sub>O/C<sub>20</sub> et NH<sub>3</sub>/C<sub>20</sub>.

À partir de cette figure, nous observons que la molécule NO<sub>2</sub> préfère s'adsorber sur la surface de la cage C<sub>20</sub> par ses atomes N et O. Les énergies d'adsorption calculées du NO<sub>2</sub> sur la cage C<sub>20</sub> sont de 44.7 et 45.0 kcal mol<sup>-1</sup> pour les configurations A et B, respectivement, ce qui suggère une forte adsorption (chimisorption) entre les deux espèces. Les distances de liaison entre la molécule de NO<sub>2</sub> et la surface de cluster C<sub>20</sub> pour les mêmes configurations A et B sont de 1.42 et 1.52 Å, respectivement. L'angle de liaison O-N-O a été réduit de 134.3° dans la molécule de NO<sub>2</sub> libre à 114.9° et 126.9° dans les configurations A et B, respectivement. Ce grand rétrécissement est causé par la grande interaction entre la molécule de NO<sub>2</sub> et le cluster de C<sub>20</sub>.

Contrairement au complexe NO<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, l'adsorption de la molécule de N<sub>2</sub>O sur la nanocage de C<sub>20</sub> s'est avérée très faible, dans laquelle la molécule de N<sub>2</sub>O a été adsorbée perpendiculairement à la surface du cluster. La distance d'interaction entre les deux espèces est de 3.18 et 3.22 Å pour les complexes C et D, respectivement, et l'angle de liaison N-N-O dans le N<sub>2</sub>O reste inchangé après le processus d'adsorption. Les énergies d'adsorption calculées sont de - 3.0 et - 3.1 kcal mol<sup>-1</sup> pour les configurations C et D, respectivement, ce qui suggère une faible adsorption physique (physisorption). Pour le complexe NH<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, les énergies d'adsorption pour les configurations E et F sont estimées respectivement à - 15.3 et - 3.1 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui suggère que la molécule NH<sub>3</sub> est physisorbée à la surface du cluster C<sub>20</sub>. Les longueurs d'interaction qui sont calculées entre la molécule NH<sub>3</sub> et le cluster sont 1.56 et 3.01 Å dans les états E et F, respectivement. L'analyse de la charge AIM montre que les charges de 0.534 et 0.410 |e| ont été transférées de la molécule de fullerène C<sub>20</sub> à la molécule de NO<sub>2</sub> pour les états A et B, respectivement. Contrairement à l'interaction entre NO<sub>2</sub> et C<sub>20</sub>, la direction du transfert de charge a été inversée pour le système NH<sub>3</sub>/C<sub>20</sub> et les quantités de charge transférées de la molécule NH<sub>3</sub> au cluster C<sub>20</sub> sont respectivement de 0.341 et 0.032 |e| pour les complexes E et F. Pour le système N<sub>2</sub>O/C<sub>20</sub>, la quantité de charge transférée entre les deux espèces est faible (voir le tableau 2) par rapport à celle des deux systèmes NO<sub>2</sub>/C<sub>20</sub> et NH<sub>3</sub>/C<sub>20</sub>. En conclusion, on peut dire que plus le transfert de charge est important, plus l'interaction entre la molécule et le cluster C<sub>20</sub> est forte.

**Tableau 2.** Longueur de liaison entre les molécules et les clusters (d), les énergies HOMO et LUMO (EH et EL), le gap énergétique (E<sub>g</sub>), la charge AIM sur la molécule dans le complexe formé (QCT), le moment dipolaire (β), la dureté chimique (η), la mollesse (s) et les énergies d'adsorption (E<sub>ads</sub>) pour tous les complexes.

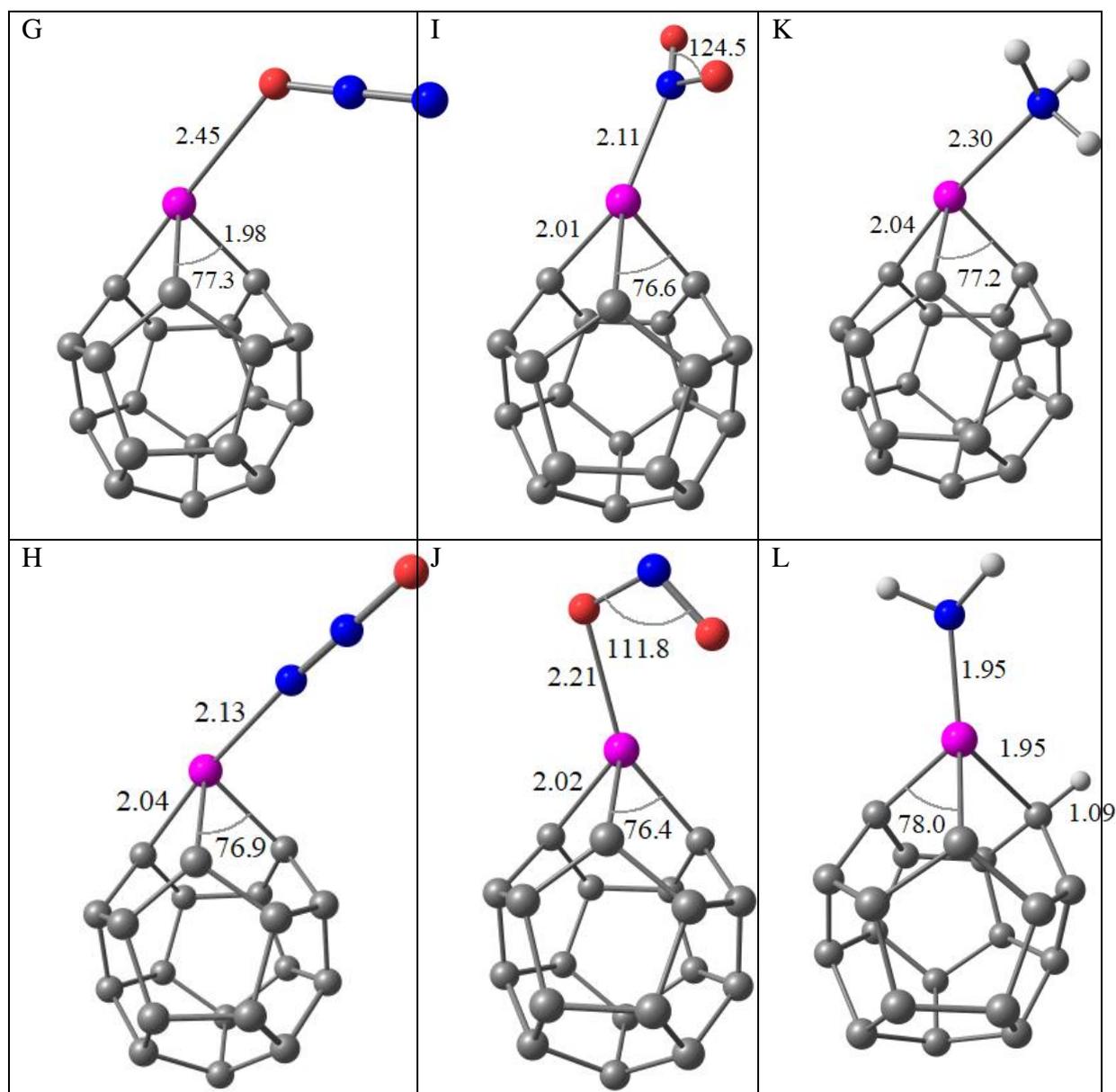
	d (Å)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>g</sub> (eV)	QCT AIM	β <sub>T</sub> (Debye)	η (eV)	s eV <sup>-1</sup>	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)
<b>C<sub>20</sub>-Complex</b>									
A	1.42	-5.559	-3.667	1.892	-0.534	0.978	0.946	0.529	-44.7
B	1.52	-5.786	-3.885	1.901	-0.410	3.180	0.951	0.526	-45.0
C	3.18	-5.477	-3.541	1.936	-0.010	0.068	0.968	0.517	-3.0
D	3.22	-5.476	-3.542	1.934	-0.010	0.062	0.967	0.517	-3.1

**CHAPITRE II** | Adsorption des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur les clusters C<sub>20</sub> et MC<sub>19</sub>  
(M= Ru, Ir et Au)

E	1.56	-4.608	-2.588	2.020	+0.341	9.159	1.010	0.495	-15.3
F	3.01	-5.569	-3.588	1.981	+0.032	1.276	0.991	0.505	-3.1
RuC <sub>19</sub> -Complex									
G	2.45	-5.330	-3.176	2.153	+0.014	4.588	1.077	0.464	-9.7
H	2.13	-5.506	-3.276	2.229	-0.104	3.432	1.115	0.449	-16.5
I	2.11	-6.292	-4.001	2.292	-0.551	4.750	1.146	0.436	-29.7
J	2.21	-6.357	-4.062	2.296	-0.666	5.500	1.148	0.436	-35.7
K	2.30	-5.007	-2.876	2.131	+0.112	7.735	1.066	0.469	-27.5
L	1.95	-5.869	-3.541	2.328	-0.310	2.970	1.164	0.430	-20.1
IrC <sub>19</sub> -Complex									
P	2.08	-6.352	-4.066	2.286	-0.523	4.031	1.143	0.437	-53.6
Q	2.04	-6.263	-4.131	2.131	-0.613	4.549	1.066	0.469	-48.6
R	2.12	-4.998	-3.345	1.653	-0.062	4.775	0.827	0.605	-16.9
S	1.76	-5.933	-4.063	1.870	-0.781	5.412	0.935	0.535	-49.4
T	2.25	-4.609	-2.879	1.730	+0.153	8.802	0.865	0.578	-34.7
U	1.95	-5.692	-3.185	2.507	-0.377	2.189	1.254	0.399	-42.6
AuC <sub>19</sub> -Complex									
V	2.10	-6.266	-4.359	1.906	-0.436	3.892	0.953	0.525	-32.9
W	2.11	-6.321	-4.638	1.683	-0.560	4.782	0.842	0.594	-31.0
X	2.21	-5.530	-3.32	2.205	+0.001	3.469	1.103	0.454	-9.5
Y	2.60	-5.654	-3.41	2.249	+0.029	2.745	1.124	0.445	-7.5
Z	2.24	-5.124	-2.983	2.141	+0.192	7.413	1.071	0.467	-31.7

### II. 3.3 Adsorption du NO<sub>2</sub>, du N<sub>2</sub>O et du NH<sub>3</sub> sur le cluster RuC<sub>19</sub>

De la même manière que ci-dessus, plusieurs configurations des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> adsorbées sur le cluster RuC<sub>19</sub> ont été examinées. Après optimisations, six complexes stables ont été obtenus et représentés dans la figure 3.



**Figure 3.** Les configurations les plus stables pour les complexes N<sub>2</sub>O/RuC<sub>19</sub>, NO<sub>2</sub>/RuC<sub>19</sub> et NH<sub>3</sub>/RuC<sub>19</sub>.

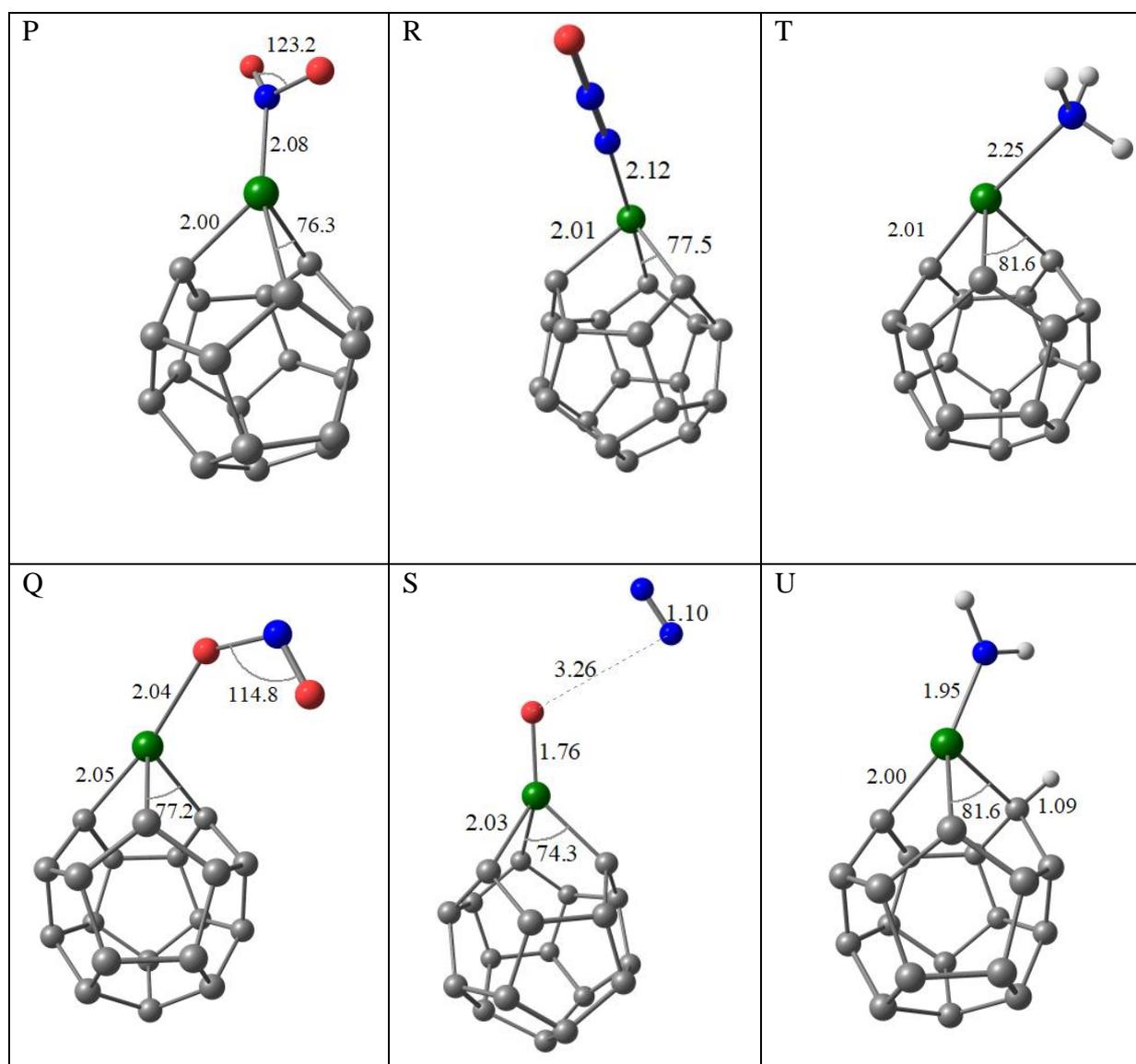
Comme il a été observé dans cette figure, les molécules préfèrent s'adsorber sur l'atome de Ru plutôt que les atomes de carbone, parce que l'atome Ru est considéré comme le site d'adsorption le plus favorable (site électrophile) qui peut facilement interagir avec les atomes N et O de ces

molécules, qui ont été considérés comme des sites nucléophiles. Deux configurations stables (G et H) ont été prédites pour l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster RuC<sub>19</sub>. Pour la configuration G, le N<sub>2</sub>O est adsorbé via son atome O sur l'atome Ru du cluster avec une longueur de liaison Ru-O de 2.45 Å. Par contre dans la configuration H, la molécule de N<sub>2</sub>O a été adsorbé son atome N avec une distance de  $d_{\text{Ru-N}} = 2.13$  Å. Les résultats montrent que l'interaction entre les deux espèces est une adsorption physique avec des  $E_{\text{ads}}$  de  $-9.7$  et  $-16.5$  kcal mol<sup>-1</sup> pour les complexes G et H, respectivement. L'analyse de l'AIM montre qu'une charge faible de 0.014 |e| a été transférée du N<sub>2</sub>O au cluster RuC<sub>19</sub> à l'état G. alors qu'à l'état H, le transfert de charge se fait du cluster RuC<sub>19</sub> à la molécule N<sub>2</sub>O avec une charge de 0.104 |e|. L'étude de l'interaction entre le NO<sub>2</sub> et le cluster a révélé que la molécule était fortement chimisorbée sur l'atome Ru du cluster, soit par son atome N (configuration I) soit par son atome O (configuration J), et les énergies d'adsorption calculées sont  $-29.7$  et  $-35.7$  kcal mol<sup>-1</sup> pour les états I et J, respectivement. Les distances d'interaction entre l'atome Ru du cluster RuC<sub>19</sub> et l'atome N/O de la molécule NO<sub>2</sub> dans les états I et J sont de 2.11 et 2.21 Å, respectivement. La distance de la liaison Ru-C (2.02 Å) dans le complexe RuC<sub>19</sub>-NO<sub>2</sub> était légèrement allongée par rapport à celle du cluster RuC<sub>19</sub> (1.98 Å), ce changement est dû à la forte adsorption du NO<sub>2</sub> sur l'atome Ru du cluster. Les quantités de charge transférées du cluster à la molécule de NO<sub>2</sub> sont 0.551 et 0.666 |e| pour les configurations I et J, respectivement. L'interaction de NH<sub>3</sub> avec le cluster RuC<sub>19</sub> conduit à deux configurations d'adsorption stables (K et L), qui sont présentées dans la Figure 3. Les résultats révèlent que la molécule NH<sub>3</sub> a été fortement adsorbée via son atome N sur la surface du cluster RuC<sub>19</sub> (configuration K) avec une distance de 2.30 Å. Dans ce cas, la longueur de la liaison Ru-C dans le cluster RuC<sub>19</sub> reste pratiquement inchangée lors du processus d'adsorption. De plus, les calculs ont montré que l'énergie d'adsorption pour cette configuration était de  $-27.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui reflète une forte interaction entre l'atome N de NH<sub>3</sub> et l'atome Ru du cluster RuC<sub>19</sub>. L'analyse de la charge AIM montre qu'une charge de 0.112 |e| a été transférée de la molécule NH<sub>3</sub> au cluster RuC<sub>19</sub>. Dans le complexe L, on a remarqué que la décomposition du NH<sub>3</sub> se produit facilement sur la surface du cluster RuC<sub>19</sub>, dans lequel la molécule de NH<sub>3</sub> se dissocie en NH<sub>2</sub>\* et H\*. Par conséquent, cette réaction a changé la surface du cluster dopé, dans lequel le site Ru actif a été inhibé par la fraction NH<sub>2</sub> et l'hydrogène atomique a été fortement chimisorbé sur l'atome C du cluster. La longueur de la liaison Ru-N est de 1.95 Å, tandis que la distance de liaison C-H était de 1.09 Å. L'énergie d'adsorption calculée est  $-20.1$  kcal.mol<sup>-1</sup> qui est 37% inférieur à l' $E_{\text{ads}}$  obtenue pour la configuration K. Ce résultat indique que l'adsorption associative de NH<sub>3</sub> sur la surface RuC<sub>19</sub>

à l'état K est moins favorable énergétiquement par rapport à son adsorption dissociative à l'état L. Pendant le processus d'adsorption, la quantité de charge transférée du cluster à la molécule NH<sub>3</sub> est égale à 0.310 |e|. Des observations semblables ont été faites par Soltani et al. [48] lorsqu'ils ont étudié l'interaction du NH<sub>3</sub> avec la surface du fullerène Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>. Leurs résultats indiquent que le NH<sub>3</sub> se dissocie sur Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> pour donner NH<sub>2</sub>\* et H\* avec une énergie d'adsorption de - 8.99 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est inférieur à la valeur calculée dans notre étude.

### II. 3.4 Adsorption de NO<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> sur le cluster IrC<sub>19</sub>

La réactivité du cluster IrC<sub>19</sub> a également été évaluée pour les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.



**Figure 4.** Les configurations les plus stables pour les complexes N<sub>2</sub>O/IrC<sub>19</sub>, NO<sub>2</sub>/IrC<sub>19</sub> et NH<sub>3</sub>/IrC<sub>19</sub>.

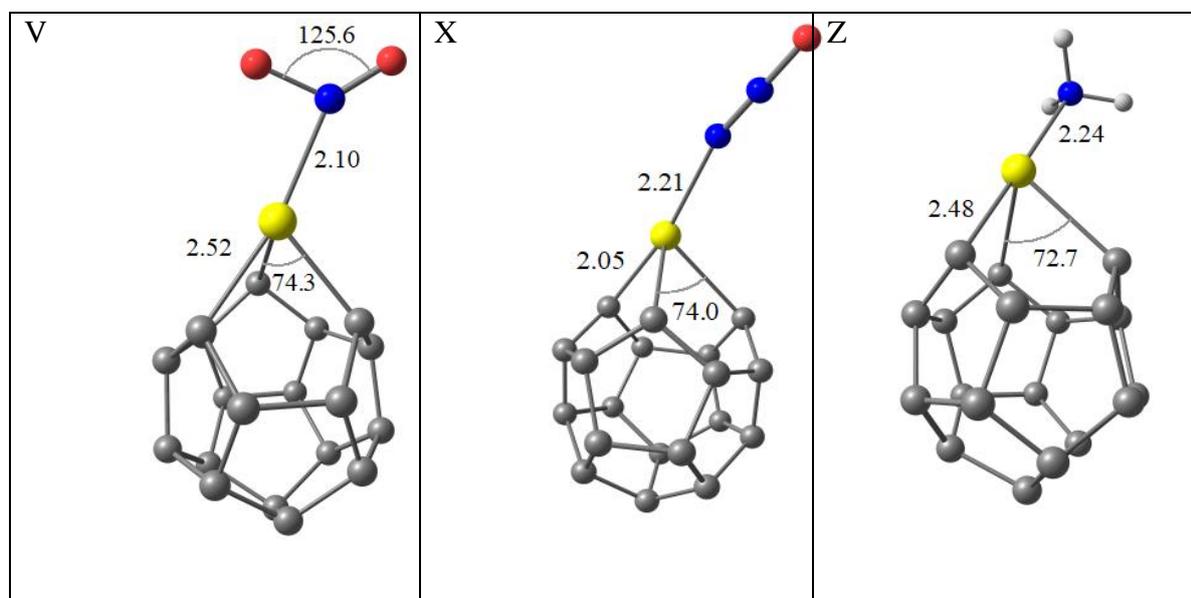
D'après la figure 4, on distingue deux complexes (P et Q) qui ont été obtenus pour l'interaction du NO<sub>2</sub> avec le cluster IrC<sub>19</sub>. Dans le complexe P, l'adsorption de la molécule de NO<sub>2</sub> sur la surface du cluster a été effectuée par son atome d'azote N avec une distance d'interaction de 2.08 Å, tandis que dans l'état Q, le NO<sub>2</sub> est adsorbé par son atome d'oxygène O, avec une distance de 2.04 Å. De plus, le processus d'adsorption dans les deux complexes a été effectué sans dissociation de la molécule de NO<sub>2</sub>. Les énergies d'adsorption sont calculées à - 53.6 et - 48.6 kcal mol<sup>-1</sup> pour les mêmes configurations P et Q, respectivement. Ces grandes valeurs d'E<sub>ads</sub> reflètent une forte chimisorption entre l'atome N/O de NO<sub>2</sub> et l'atome Ir du cluster IrC<sub>19</sub>. Dans le complexe P, une charge importante de 0.523 |e| a été transférée du cluster IrC<sub>19</sub> à la molécule NO<sub>2</sub>, qui est légèrement inférieure à celle calculée dans le complexe Q (0.613 |e|). En outre, nous avons étudié l'adsorption et la dissociation du N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster IrC<sub>19</sub>, et les configurations optimisées (R et S) sont illustrées dans la figure 4, et leurs propriétés d'adsorption sont énumérées dans le tableau 2. Dans la configuration R, le N<sub>2</sub>O est adsorbé à partir de son atome N sans dissociation, et la longueur de la liaison Ir-N a été calculée à 2.12 Å. L'énergie d'adsorption correspondante est de -16.9 kcal mol<sup>-1</sup>, démontrant une faible interaction chimique entre les deux espèces. Dans le complexe S, l'interaction de N<sub>2</sub>O (à partir de son atome O) avec la surface du cluster IrC<sub>19</sub> conduit directement à une dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O en O\* et N<sub>2</sub>. L'énergie d'adsorption s'est avérée être - 49.4 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur à celui du complexe R (- 16.9 kcal mol<sup>-1</sup>), où la molécule de N<sub>2</sub>O a été adsorbée de façon associative à la surface du cluster. La longueur de la liaison Ir-O était de 1.76 Å et la longueur de la liaison N-N dans la molécule de N<sub>2</sub> est d'environ 1.10 Å, ce qui est proche de la valeur expérimentale (1.098 Å) [49]. L'interaction entre le cluster C<sub>19</sub>-IrO nouvellement formé et la molécule de N<sub>2</sub> libre a également été examinée, et l'E<sub>ads</sub> est estimée à -2.1 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui indique une faible adsorption physique. La distance entre l'atome d'oxygène du cluster C<sub>19</sub>-IrO et la molécule de N<sub>2</sub> est de 3.26 Å. Les quantités de charge transférées du cluster à la molécule dans les états R et S sont 0.062 et 0.781 |e|, respectivement. En outre, la longueur de la liaison Ir-C a été légèrement augmentée de 1.99 Å dans le cluster IrC<sub>19</sub> à 2.01 et 2.03 Å dans les complexes R et S, respectivement. L'angle de liaison C-Ir-C a également été considérablement réduit de 78.7° en IrC<sub>19</sub> à 74.3° dans le complexe S, ce qui est dû à la forte interaction entre les atomes Ir et O après la réaction de décomposition. Le résultat ci-dessus démontre que le cluster IrC<sub>19</sub> peut être utilisé comme nanocatalyseur approprié pour la réaction de décomposition de la molécule de N<sub>2</sub>O. Dans le complexe IrC<sub>19</sub>-NH<sub>3</sub> (T), le NH<sub>3</sub> est adsorbé sur la surface du cluster IrC<sub>19</sub> à partir de son atome N avec une distance de liaison de 2.25 Å.

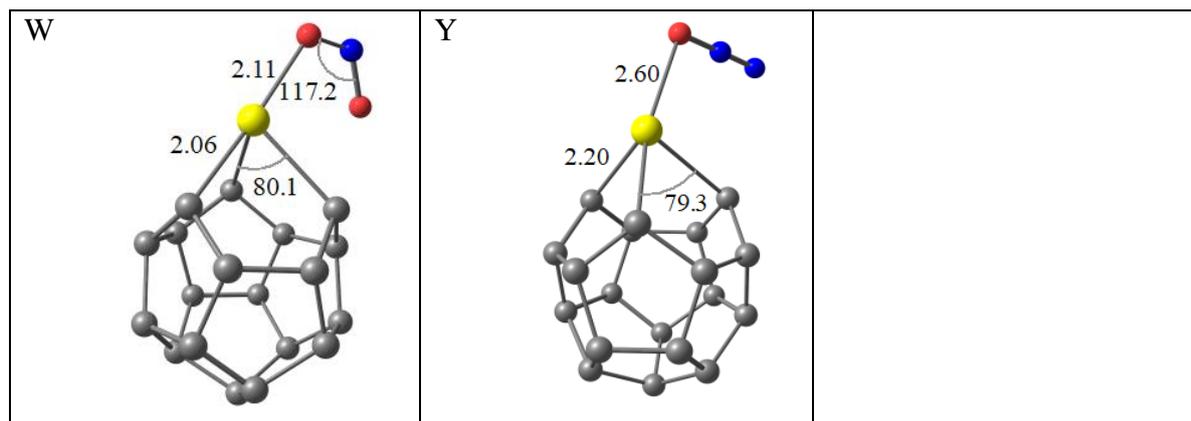
L' $E_{\text{ads}}$  évaluée est de  $-34.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ce qui reflète que le NH<sub>3</sub> est fortement chimisorbé sur la surface du cluster. Cette grande interaction conduit à un allongement de la liaison Ir-C de  $1.98 \text{ \AA}$  dans la cage IrC<sub>19</sub> à  $2.01 \text{ \AA}$  dans le complexe T. Selon l'analyse AIM, une charge de  $0.153 |e|$  a été transférée de NH<sub>3</sub> à IrC<sub>19</sub>, ce qui indique que NH<sub>3</sub> agit comme un donneur d'électrons dans ce complexe T.

Dans la configuration U, la molécule NH<sub>3</sub> se dissocie en fragment NH<sub>2</sub>\* et en hydrogène atomique qui se diffuse à la surface du cluster pour former une forte liaison chimique avec un atome de carbone de la surface. La longueur calculée de cette C-H est de  $1.09 \text{ \AA}$ , tandis que la longueur de liaison entre l'atome Ir du cluster et l'atome N du fragment NH<sub>2</sub>\* s'est avérée être de  $1.95 \text{ \AA}$ . L'énergie d'adsorption pour cette configuration U a été calculée et la valeur obtenue est de  $-42.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ce qui est supérieur à la configuration T. Dans ce cas, le transfert de charge a été effectué du cluster à la molécule NH<sub>3</sub>, avec une valeur de  $0.377 |e|$ .

### II. 3.5 Adsorption des molécules de NO<sub>2</sub>, de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> sur le cluster AuC<sub>19</sub>

En ce qui concerne l'interaction des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> avec le cluster AuC<sub>19</sub>, les résultats prévus pour les complexes les plus stables (V, W, X, Y et Z) sont présentés à la figure 5, et leurs propriétés électroniques et d'adsorption sont résumées dans le tableau 2.





**Figure 5.** Les configurations les plus stables pour les complexes N<sub>2</sub>O/AuC<sub>19</sub>, NO<sub>2</sub>/AuC<sub>19</sub> et NH<sub>3</sub>/AuC<sub>19</sub>.

Dans le complexe V, où la molécule de NO<sub>2</sub> est attachée à la surface du cluster par son atome d'azote, l'énergie d'adsorption calculée ( $E_{\text{ads}}$ ) est de  $-32.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ce qui suggère une grande liaison chimique entre l'atome N de NO<sub>2</sub> et l'atome Au du cluster AuC<sub>19</sub> (chimisorption). L' $E_{\text{ads}}$  calculée pour le complexe W dans lequel le NO<sub>2</sub> adsorbé sur le cluster AuC<sub>19</sub> à partir de son atome d'oxygène a été trouvé légèrement inférieur ( $E_{\text{ads}}=1.9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ) à celui du complexe ci-dessus. La longueur de la liaison Au-O (2.11 Å) formée lors de la complexation entre la molécule NO<sub>2</sub> et l'AuC<sub>19</sub> dans l'état W a été trouvée presque égale à la distance de la liaison Au-N (2.10 Å) dans l'état V. L'angle de liaison O-N-O calculé est de 125.6 et 117.2° pour les états V et W, respectivement. Cette forte diminution de l'angle de liaison est attribuée à la grande adsorption du NO<sub>2</sub> sur l'atome métallique du cluster AuC<sub>19</sub>. L'analyse de la charge AIM révèle que les quantités de charge transférées du cluster à la molécule NO<sub>2</sub> sont de 0.436 et 0.560 |e| dans les complexes V et W, respectivement. Dans les deux complexes (X et Y), l'interaction entre le cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O est faible ( $E_{\text{ads}}= -10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), ce qui indique que l'adsorption est de nature électrostatique. La décomposition de la molécule de N<sub>2</sub>O sur l'AuC<sub>19</sub> n'a pas été prédite dans ce cas, reflétant que l'adsorption associative de N<sub>2</sub>O sur le cluster AuC<sub>19</sub> est plus énergétiquement favorable que son adsorption dissociative. Les  $E_{\text{ads}}$  calculées pour les complexes X et Y sont respectivement de  $-9.5$  et  $-7.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Les distances d'interaction entre les deux espèces dans les complexes X et Y sont de 2.21 et 2.60 Å, respectivement. Contrairement à l'interaction du NO<sub>2</sub> avec l'AuC<sub>19</sub>, dans les complexes X et Y, le transfert de charge se fait du N<sub>2</sub>O au cluster AuC<sub>19</sub>, et les valeurs prédites sont très faibles (voir le tableau 2). Notre étude minutieuse sur l'interaction du NH<sub>3</sub> avec le cluster AuC<sub>19</sub> a révélé qu'un seul complexe stable (Z) a été obtenu, dans lequel la molécule est

chimiquement adsorbée sur la surface du cluster à travers son atome d'azote. L'interaction de NH<sub>3</sub> avec l'AuC<sub>19</sub> par son atome d'hydrogène a été trouvée thermodynamiquement instable. La valeur d' $E_{\text{ads}}$  prévue est de  $-31.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$  pour le complexe Z, ce qui implique une grande adsorption chimique (chimisorption) entre l'atome N de la molécule NH<sub>3</sub> et l'atome Au du cluster AuC<sub>19</sub>. La longueur de la liaison Au-N formée après interaction entre NH<sub>3</sub> et AuC<sub>19</sub> est de  $2.24 \text{ \AA}$ . Le montant de charge transféré de la molécule NH<sub>3</sub> au cluster a été calculé et sa valeur estimée est de  $0.192 |e|$ . De plus, on peut également mentionner que la dissociation des molécules de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> sur la surface du cluster AuC<sub>19</sub> n'a pas été observée dans nos calculs. Nous avons conclu que l'adsorption associative de ces molécules à la surface du cluster AuC<sub>19</sub> s'est avérée plus favorable par rapport à l'adsorption dissociative.

### **II. 3.6 Les énergies de gap et les descripteurs de réactivité**

Les orbitales HOMO et LUMO sont des quantités importantes pour une compréhension précise des propriétés électroniques des systèmes et de leurs interactions avec leur environnement. De plus, leurs énergies sont utilisées dans les calculs des paramètres utiles tels que le gap énergétique, le niveau de Fermi et les descripteurs de réactivité ( $\eta$  et  $s$ ). Pour cette raison, les énergies des orbitales HOMO et LUMO, l'énergie de gap ( $E_g$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) des clusters et leurs complexes formés avec les molécules de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> sont calculées et les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau 2. Il a été observé à partir de ce tableau qu'il n'y a pas de changement significatif dans les énergies des orbitales HOMO et LUMO pour la cage C<sub>20</sub> avant et après interaction avec les molécules de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> (sauf pour le complexe E), et donc les énergies de gap des complexes formés restent pratiquement inchangées lors du processus d'adsorption. Pour le complexe E, les énergies des orbitales HOMO et LUMO sont décalées vers les valeurs les plus positives (les valeurs les moins négatives) ce qui augmente son  $E_g$  ( $2.02 \text{ eV}$ ) et donc la variation d' $E_g$  est de  $5 \%$ . Ce résultat indique que le fullerène C<sub>20</sub> est insensible aux molécules ci-dessus, et donc il n'est pas capable de détecter les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

Lorsque les molécules de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont adsorbées sur la surface du cluster RuC<sub>19</sub>, aucun changement significatif des propriétés électroniques des complexes formés n'a été observé par rapport à celles du cluster RuC<sub>19</sub> isolé (voir tableau 2). Ainsi, lors du processus d'adsorption, une légère augmentation d' $E_g$  était prévue pour les complexes H, I, J et L, tandis

que pour les complexes G et K, l' $E_g$  était un peu diminuée. En bref, des petits changements dans l' $E_g$  sont prévus pour ces complexes, montrant une faible sensibilité électronique du cluster RuC<sub>19</sub> vers les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

L'interaction des molécules ci-dessus avec le cluster IrC<sub>19</sub> a également été étudiée. Comme le montre le tableau 2, les propriétés électroniques du cluster IrC<sub>19</sub> ont été considérablement modifiées après le processus d'adsorption. Ainsi, les énergies des orbitales HOMO et LUMO du cluster IrC<sub>19</sub> ont été légèrement modifiées lorsque les molécules sont adsorbées sur sa surface, ce qui indique une grande variation dans l' $E_g$  après le processus d'adsorption. Dans tous les complexes, l' $E_g$  a été largement augmenté (sauf pour les complexes R et T) par rapport à celui du cluster IrC<sub>19</sub> et la variation d' $E_g$  varie de 15.1 % dans le complexe S à 54.3 % dans le complexe U. L' $E_g$  a été augmenté de 1.625 eV dans IrC<sub>19</sub> à 1.653 et 1.730 eV dans les complexes R et T, respectivement, donc avec une légère augmentation d' $E_g$  de 2 et 7 %, respectivement. Lorsque les molécules ci-dessus ont été adsorbées sur la surface du cluster IrC<sub>19</sub>, les complexes formés se sont révélés plus stables chimiquement par rapport à celui du cluster IrC<sub>19</sub>. De plus, cette augmentation d' $E_g$  rend difficile le transfert d'électrons entre les orbitales HOMO et LUMO. Sur la base de l'équation (7), l'augmentation d' $E_g$  pour les complexes indique une réduction importante de leur conductivité électrique ( $\sigma$ ), qui ne peut pas générer un signal électrique lors du processus d'adsorption. En conclusion, le cluster IrC<sub>19</sub> ne peut pas être un nanocapteur approprié pour la détection des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

D'autre part, la dissociation du N<sub>2</sub>O en O\* et N<sub>2</sub> à sa surface le rend un candidat prometteur pour être un nanocatalyseur actif et efficace pour cette réaction. Contrairement aux deux nanoclusters ci-dessus, l'interaction des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> avec l'AuC<sub>19</sub> diminue sa stabilité relative. Ainsi, l'énergie de gap de ce cluster a été réduit par son interaction avec les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. Par exemple, lorsque le NO<sub>2</sub> était fixé à la surface du cluster AuC<sub>19</sub> (complexe W), son  $E_g$  était diminué de 0.638 eV, ce qui augmente sa conductivité électrique. Par conséquent, cette baisse de la conductivité électrique du cluster AuC<sub>19</sub> pourrait être transformée en un signal électrique. Ce résultat est confirmé par l'équation (7) qui indique que l'augmentation de la conductivité électrique d'un système correspond à une diminution de son écart d'énergie. Tout ce qui précède indique que le cluster AuC<sub>19</sub> peut potentiellement être utilisé comme nanocapteur prometteur pour les molécules N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O.

Sur la base des énergies des états HOMO et LUMO, les descripteurs de réactivité tels que la dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) en présence des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur la surface

des clusters C<sub>20</sub>, IrC<sub>19</sub>, RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub> ont été calculés, et les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau 2. Dans la science des clusters, la valeur supérieure de la dureté chimique reflète une forte stabilité, et la valeur inférieure indique une grande réactivité chimique du cluster. Les valeurs de  $\eta$  pour les complexes (A-F) sont dans la gamme de 0.946-1.010 eV, qui sont presque autour de la valeur calculée de la nanocage C<sub>20</sub> (0.966 eV). Ce résultat indique que les propriétés électroniques de la cage C<sub>20</sub> ne sont pas influencées par l'adsorption des molécules ci-dessus sur sa surface. Des résultats similaires sont obtenus pour les complexes formés entre le cluster RuC<sub>19</sub> et les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> (G-L), où les valeurs de la dureté varient de 1.066 à 1.164 eV, ce qui indique un faible effet d'adsorption sur leurs propriétés électroniques. C'est-à-dire que la stabilité de ces clusters reste pratiquement inchangée après leurs interactions avec les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. Alors que pour les complexes (P-U) où les molécules ci-dessus sont fixées à la surface du cluster IrC<sub>19</sub>, les valeurs de la dureté chimique varient entre 0.827 et 1.254 eV, qui sont plus grandes que la valeur calculée pour le cluster IrC<sub>19</sub> isolé (0.813 eV). Cela implique que la stabilité de **ce cluster** a été fortement améliorée lors du processus d'adsorption. Pour l'interaction du cluster AuC<sub>19</sub> avec les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>, les valeurs de la dureté des complexes formés varient de 0.842 (complexe W) à 1.124 eV (complexe Y), ce qui est inférieur à la valeur déclarée pour le cluster AuC<sub>19</sub> (1.161 eV), reflétant que la réactivité de ce cluster s'est améliorée après le mécanisme d'adsorption. En comparant les valeurs calculées de  $\eta$  pour les quatre types de complexes formés, les résultats révèlent que les complexes obtenus à travers du cluster IrC<sub>19</sub> sont plus chimiquement stables que ceux formés à partir des clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub>. D'autre part, les complexes formés entre le cluster AuC<sub>19</sub> et les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont moins stables, et ils ont donc une réactivité élevée par rapport à celle des autres complexes. Des résultats identiques ont été observés pour les valeurs de la douceur, qui suggèrent une augmentation de la stabilité chimique du cluster IrC<sub>19</sub> après interaction avec les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>, alors qu'une forte activité a été prévue pour le cluster AuC<sub>19</sub> lorsque les molécules ci-dessus sont limitées à sa surface.

### II. 3.7 Analyse QT<sub>AIM</sub>

La théorie quantique des atomes dans les molécules (QT<sub>AIM</sub>) est une méthode efficace pour étudier les interactions physiques et chimiques dans un système [50]. Par conséquent, il est important d'utiliser cet outil utile dans notre étude pour une compréhension approfondie de la nature de l'interaction entre les clusters et les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. La densité des

électrons ( $\rho$ ), Laplacien de densité des électrons ( $\Delta^2\rho$ ), l'énergie cinétique ( $G(r)$ ), la densité d'énergie potentielle ( $V(r)$ ), la densité d'énergie ( $H(r)$ ), la fonction de localisation des électrons (ELF) et le localisateur orbital localisé (LOL) de tous les complexes étudiés ont été calculés aux PCA et les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 3.

**Tableau 3.** Les valeurs calculées de  $\rho$ ,  $\Delta^2\rho$ ,  $G(r)$ ,  $V(r)$ ,  $H(r)$ , ELF et LOL aux BCP de tous les complexes formés entre les clusters et les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>.

Complex		$\rho$	$\Delta^2\rho$	$G(r)$	$V(r)$	$H(r)$	ELF	LOL
C <sub>20</sub> -Complex								
A	C <sub>20</sub> --- O-NO	0.25681	-0.54501	0.18856	-0.51337	-0.32481	0.71395	0.61239
B	C <sub>20</sub> --- NO <sub>2</sub>	0.24138	-0.56105	0.09203	-0.32434	-0.23229	0.89498	0.74486
C	C <sub>20</sub> --- N <sub>2</sub> O	0.00604	0.02267	0.00458	-0.00349	0.00108	0.01542	0.11145
D	C <sub>20</sub> --- N <sub>2</sub> O	0.00582	0.02224	0.00445	-0.00335	0.00111	0.01441	0.10810
E	C <sub>20</sub> --- NH <sub>3</sub>	0.20148	-0.36738	0.10704	-0.30594	-0.19889	0.77523	0.65002
F	C <sub>20</sub> --- NH <sub>3</sub>	0.01119	0.02853	0.00632	-0.00552	0.00081	0.06094	0.20292
RuC <sub>19</sub> -Complex								
G	RuC <sub>19</sub> --- O-NO	0.03025	0.17282	0.04245	-0.04169	0.00075	0.03792	0.16568
H	RuC <sub>19</sub> --- N <sub>2</sub> O	0.06857	0.45007	0.11562	-0.11873	-0.00311	0.07523	0.22194
I	RuC <sub>19</sub> --- NO <sub>2</sub>	0.09284	0.35860	0.10939	-0.12915	-0.01976	0.20075	0.33318
J	RuC <sub>19</sub> --- O-NO	0.05510	0.25959	0.06817	-0.07144	-0.00327	0.10151	0.25155
K	RuC <sub>19</sub> --- NH <sub>3</sub>	0.05584	0.27975	0.07458	-0.07923	-0.00465	0.08976	0.23900
L	RuC <sub>19</sub> H --- NH <sub>2</sub>	0.13847	0.46405	0.15839	-0.20082	-0.04243	0.31096	0.40185
IrC <sub>19</sub> -Complex								
P	IrC <sub>19</sub> --- NO <sub>2</sub>	0.10506	0.41368	0.13099	-0.16098	-0.02999	0.20641	0.33776
Q	C <sub>19</sub> Ir --- O-NO	0.10499	0.51406	0.14543	-0.16526	-0.01983	0.17359	0.31428
R	IrC <sub>19</sub> --- N <sub>2</sub> O	0.07884	0.45426	0.12310	-0.13484	-0.01174	0.10137	0.25142

**CHAPITRE II** | Adsorption des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur les clusters C<sub>20</sub> et MC<sub>19</sub>  
(M= Ru, Ir et Au)

S	OIrC <sub>19</sub> --- N <sub>2</sub>	0.00455	0.01665	0.00346	-0.00276	0.00070	0.01060	0.09405
T	IrC <sub>19</sub> --- NH <sub>3</sub>	0.06883	0.30856	0.08719	-0.09861	-0.01141	0.12549	0.27475
U	IrC <sub>19</sub> H --- NH <sub>2</sub>	0.14297	0.53988	0.18291	-0.23558	-0.05268	0.27062	0.37851
AuC <sub>19</sub> - Complex								
V	AuC <sub>19</sub> --- NO <sub>2</sub>	0.10253	0.38491	0.12068	-0.14613	-0.02545	0.22140	0.34781
W	AuC <sub>19</sub> --- O-NO	0.0902	0.40838	0.11299	-0.12477	-0.01177	0.17457	0.31503
X	AuC <sub>19</sub> --- N <sub>2</sub> O	0.06827	0.32084	0.08976	-0.09976	-0.00999	0.11729	0.26706
Y	AuC <sub>19</sub> --- ON <sub>2</sub>	0.02987	0.11899	0.03105	-0.03239	-0.00134	0.06626	0.21014
Z	AuC <sub>19</sub> --- NH <sub>3</sub>	0.07463	0.29448	0.08676	-0.10043	-0.01367	0.16054	0.30419

Les valeurs de densité des électrons ( $\rho$ ) des complexes sont comprises entre 0.00455 et 0.25681 au. Les valeurs de Laplacien de densité d'électrons pour tous les complexes étudiés se sont révélées positives ( $2\rho > 0$ ), sauf pour les complexes A, B et E, où les valeurs de  $2\rho$  sont négatives ( $2\rho < 0$ ). L'énergie totale des complexes a également été calculée et les valeurs obtenues sont négatives ( $H(r) < 0$ ) à l'exception des configurations C, D, F, G et S où leur  $H(r)$  est supérieur à zéro ( $H(r) > 0$ ). Selon les résultats du tableau 3, les valeurs de  $2\rho$  et  $H(r)$  aux PCA des complexes C, D, F, G et S sont positives, ce qui indique une faible interaction électrostatique entre les deux espèces due aux forces de Van der Waals. Pour les complexes H-L, T-U, P-R et V-Z, les valeurs de  $2\rho$  sont positives, tandis que les valeurs de  $H(r)$  sont négatives, ce qui reflète que l'interaction entre le cluster et les molécules est plus forte, ce qui indique une liaison partiellement covalente. Enfin, pour les complexes A, B et E, les valeurs de  $2\rho$  et  $H(r)$  sont négatives, ce qui implique que l'interaction est une grande liaison covalente. Ce résultat a également été étayé par l'analyse ELF/LOL dans laquelle les valeurs calculées d'ELF et de LOL aux PCA sont comprises entre 0.71395 et 0.61239 à 0.89498 et 0.74486, respectivement, reflétant une grande localisation électronique entre les atomes d'azote/oxygène dans les molécules de NO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> et l'atome de carbone de la nanocage C<sub>20</sub>, et confirmant ainsi le caractère covalent des liaisons chimiques. Alors que pour les autres complexes, les valeurs ELF/LOL sont inférieures à 0.5, ce qui implique que les électrons sont délocalisés dans cette région (aux PCB), et donc la liaison chimique entre le cluster et les molécules est non covalente

ou partiellement covalente. Ainsi, les résultats obtenus à partir de l'analyse QT<sub>AIM</sub>, sont en excellent accord avec les valeurs calculées d'E<sub>ads</sub> pour tous les complexes étudiés.

### II. 3.8 Propriétés du NLO

Dans cette section, la polarisabilité ( $\alpha_0$ ) et la première hyperpolarisabilité ( $\beta_0$ ) des clusters et de leurs complexes formés par interactions avec les molécules de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> ont été calculées et les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Polarisabilité ( $\alpha_0$ ) et première hyperpolarisabilité ( $\beta_0$ ) des clusters et de leurs complexes formés par interaction avec les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

	Cluster	$\alpha_0$ (a.u)	$\beta_0$ (a.u)
Ces deux quantités importantes ont été estimées à l'aide des ensembles fonctionnels B3LYP et Lanl2dz/6-311G (d,p) qui ont été mentionnés dans la section des détails informatiques. La valeur $\beta_0$ prévue de la nanocage C <sub>20</sub> est zéro. Cela peut être dû à sa symétrie élevée. Lorsque la cage C <sub>20</sub> est dopée avec l'atome Ru, Ir et Au, une légère déformation de sa géométrie a été clairement observée, et sa première hyperpolarisabilité a été grandement améliorée, dans laquelle la valeur $\beta_0$ a été augmentée à 1438.682, 2498.958 et 3329.433 au pour les clusters AuC <sub>19</sub> , RuC <sub>20</sub> et IrC <sub>19</sub> , respectivement. La formation des complexes à partir de l'interaction des molécules NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O et NH <sub>3</sub> avec la surface des clusters de C <sub>20</sub> dopés aux métaux entraîne une diminution	Cluster		
	C <sub>20</sub>	165.847	0.000
	IrC <sub>19</sub>	200.248	3329.433
	RuC <sub>19</sub>	193.344	2498.958
	AuC <sub>19</sub>	200.431	1438.682
	C <sub>20</sub> -Complex		
	A	276.565	56.173
	B	185.678	137.343
	C	181.051	71.410
	D	181.009	59.779
	E	191.141	1588.120
	F	190.325	2998.067
	RuC <sub>19</sub> -Complex		
	G	210.348	2067.431
	H	231.596	3054.065
	I	239.862	2115.456
	J	224.676	3230.907
	K	207.028	1902.575
	L	223.199	267.618
	IrC <sub>19</sub> -Complex		
	P	216.748	675.448
	Q	211.297	833.207
	R	218.301	662.372
	S	238.392	4571.039
	T	213.771	3170.334
	U	216.016	1164.810
AuC <sub>19</sub> -Complex			
V	234.044	1330.771	
W	228.255	2851.690	
X	240.060	4195.690	
Y	218.030	1264.065	
Z	217.392	1490.924	

de  $\beta_0$ , sauf pour les complexes H, J, S, W, X et Z, dans lesquels leurs valeurs  $\beta_0$  ont été augmentées par rapport à celles obtenues pour les clusters isolés. La valeur  $\beta_0$  la plus élevée est prévue pour le complexe S ( $\beta_0 = 4571.039$  au), où la molécule de N<sub>2</sub>O a été attachée à l'atome Ir du cluster à partir de son atome d'oxygène.

D'autre part, lorsque les molécules ci-dessus sont adsorbées sur la surface de la nanocage C<sub>20</sub>, la première hyperpolarisabilité des complexes a été considérablement augmentée par rapport à celle du fullerène pur C<sub>20</sub>. Les valeurs  $\beta_0$  calculées de ces complexes varient entre 56.173 et 2998.067 au, où les valeurs  $\beta_0$  les plus élevées sont prévues pour la cage C<sub>20</sub> interagissant avec la molécule NH<sub>3</sub> (voir tableau 4). Les résultats énumérés dans le tableau 4 montrent également que la polarisabilité de C<sub>20</sub> s'avère être 165.847 au. Le dopage du fullerène C<sub>20</sub> avec un atome de métal de transition (Ru, Au et Ir) conduit à une augmentation de sa polarisabilité et les valeurs calculées sont 200.431, 193.344 et 200.248 pour les nanoclusters AuC<sub>20</sub>, RuC<sub>20</sub> et IrC<sub>20</sub>, respectivement. De plus, l'adsorption des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur la surface des **clusters** a un petit effet sur leurs propriétés NLO, dans lesquelles leur polarisabilité a été légèrement améliorée.

### **II. 3.9. Effet du solvant**

Les interactions soluté-solvant sont responsables des modifications importantes des caractéristiques chimiques et physiques du soluté lors du passage de la phase gazeuse à la phase solvant [51,52]. À cet égard, nous avons étudié l'influence du solvant (eau) sur les interactions entre les clusters et les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en utilisant le modèle de continuum polarisé (PCM) qui est considéré comme une méthode efficace pour étudier les effets des interactions soluté-solvant. En phase liquide, les calculs ont été effectués par les mêmes ensembles fonctionnels (B3LYP) et de base et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.

**Tableau 5.** Les distance de liaison (d), les énergies HOMO et LUMO (E<sub>H</sub> et E<sub>L</sub>), le gap énergétique (E<sub>g</sub>), la charge AIM (Q<sub>CT</sub>), le moment dipolaire (β), les énergies d'adsorption (E<sub>ads</sub>) et énergie de solvation (ΔE<sub>solv</sub>) pour les clusters et leurs complexes formés avec les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

Complex	d (Å)	E <sub>H</sub> (eV)	E <sub>L</sub> (eV)	E <sub>g</sub> (eV)	Q <sub>CT</sub> AIM	β <sub>T</sub> (Debye)	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)	ΔE <sub>solv</sub> kcal/mol
Cluster								
C <sub>20</sub>	-	-5.379	-3.42	1.961	-	0.000	-	-0.712
IrC <sub>19</sub>	-	-4.616	-2.92	1.695	+1.031	12.165	-	-31.639
RuC <sub>19</sub>	-	-5.030	-2.97	2.055	+0.916	9.161	-	-18.828
AuC <sub>19</sub>	-	-5.542	-3.29	2.256	+0.567	4.662	-	-7.765
C <sub>20</sub> -Complex								
A	1.42	-5.435	-3.515	1.920	-0.546	1.161	-44.739	-1.731
B	1.52	-5.561	-3.631	1.930	-0.446	3.966	-47.105	-3.760
C	3.27	-5.399	-3.441	1.958	-0.010	0.052	-2.556	-2.471
D	3.23	-5.398	-3.444	1.953	-0.010	0.063	-2.642	-1.664
E	1.56	-4.786	-2.727	2.059	+0.433	13.520	-26.710	-15.528
F	3.01	-5.405	-3.414	1.990	+0.024	1.227	-2.421	-3.402
RuC <sub>19</sub> -Complex								
G	2.45	-5.113	-3.000	2.113	+0.020	8.995	-3.813	-14.339
H	2.13	-5.254	-3.059	2.196	-0.088	7.531	-9.588	-13.328
I	2.11	-5.970	-3.605	2.365	-0.641	6.009	-21.166	-11.248
J	2.28	-6.041	-3.666	2.376	-0.088	7.002	-26.474	-10.518
K	2.30	-4.947	-2.857	2.090	+0.136	12.769	-21.318	-16.013
L	1.95	-5.744	-3.358	2.387	-0.274	5.836	-5.581	-7.649
IrC <sub>19</sub> -Complex								

**CHAPITRE II** | Adsorption des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sur les clusters C<sub>20</sub> et MC<sub>19</sub>  
(M= Ru, Ir et Au)

P	2.17	-5.982	-3.620	2.362	-0.739	7.293	-43.209	-22.222
Q	2.25	-5.544	-3.241	2.303	-0.743	8.564	-38.985	-54.592
R	2.12	-4.678	-2.959	1.719	-0.035	11.389	-5.407	-21.624
S	1.76	-5.635	-3.727	1.908	-0.901	7.453	-26.523	-10.195
T	2.25	-4.467	-2.730	1.736	+0.185	16.163	-24.904	-25.164
U	1.95	-5.544	-3.064	2.480	-0.370	4.290	-17.716	-10.168
AuC <sub>19</sub> -Complex								
V	2.10	-5.975	-4.045	1.930	-0.509	5.183	-30.683	-6.482
W	2.11	-5.963	-4.261	1.702	-0.650	6.771	-31.895	-9.608
X	2.21	-5.448	-3.299	2.148	-0.025	5.823	-5.807	-5.546
Y	2.60	-5.475	-3.285	2.190	+0.090	5.342	-4.378	-6.077
Z	2.24	-5.198	-3.150	2.048	+0.227	10.440	-30.049	-9.436

Lors des calculs, les paramètres structuraux des complexes optimisés restent pratiquement inchangés par rapport à ceux en phase gazeuse, nous avons donc conservé la même nomenclature qui a été adoptée en phase gazeuse. Comme il a été constaté dans le tableau 5, les valeurs calculées des énergies de solvation ( $E_{sol}$ ) pour tous les complexes étudiés sont négatives, ce qui indique que ces complexes sont stables en phase aqueuse. Les résultats montrent également que les valeurs des énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) dans le solvant d'eau sont un peu plus faibles que celles trouvées dans la phase gazeuse, sauf pour les complexes B, E et W où leurs  $E_{ads}$  sont légèrement relevées. Par exemple, les  $E_{ads}$  du complexe K ont été réduits de  $-27.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  en phase gazeuse à  $-21.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  en phase liquide, ce qui représente une diminution de 23 %, tandis que pour le complexe B, les  $E_{ads}$  ont été augmentés de  $-45.0$  à  $-47.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  après le processus de solvation. Le transfert de charge entre les clusters et la molécule de NO<sub>2</sub> pendant le processus d'adsorption est plus important que celui observé dans la complexation des clusters avec les molécules de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub>. Ceci est cohérent avec la tendance observée pour les valeurs d' $E_{ads}$ , dans lesquelles les  $E_{ads}$  calculées pour les systèmes cluster-NO<sub>2</sub> sont plus élevées que les autres systèmes, où l'interaction a été effectuée entre les

clusters et les molécules N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>. Les valeurs d' $E_{\text{ads}}$  pour le système cluster-NO<sub>2</sub> sont comprises entre  $-21.2$  et  $-47.1$  kcal mol<sup>-1</sup>. Lorsque les complexes sont formés lors du processus d'adsorption en phase aqueuse, les résultats obtenus ne montrent pas de changement significatif dans leur  $E_g$  par rapport aux valeurs  $E_g$  estimées en phase gazeuse (voir tableau 2). La plus forte variation  $E_g$  a été prédite pour le complexe Q où son écart d'énergie est passé de 2.131 eV en phase gazeuse à 2.303 eV en phase aqueuse, soit une augmentation de  $E_g$  d'environ 8 %. Cette augmentation a été attribuée à la déstabilisation des orbitales HOMO et LUMO, où leurs énergies ont été déplacées vers les valeurs les moins négatives (tableau 5). En outre, l' $E_g$  de tous les complexes formés entre les clusters C<sub>20</sub> dopés aux métaux et le N<sub>2</sub>O, Les molécules NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> en phase aqueuse ont été un peu plus nombreuses que celles trouvées pour les clusters isolés, à l'exception des complexes qui se forment entre le cluster AuC<sub>19</sub> et les molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>. Par exemple, la formation du complexe W dans l'eau entraîne une diminution significative de son écart énergétique, qui passe de 2.256 eV dans le cluster AuC<sub>19</sub> à 1.702 eV dans le complexe W, ce qui représente une diminution de 25 %. Cette réduction importante de  $E_g$  pour ces complexes entraîne une augmentation importante de sa conductivité électrique qui est estimée par l'équation (7). Ce résultat reflète une grande sensibilité électronique de ce cluster aux molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> en phase liquide. En comparant les valeurs des moments dipôles ( $\beta_T$ ) des complexes dans la phase liquide avec celles obtenues dans la phase gazeuse, nous avons constaté que les valeurs  $\beta_T$  de ces derniers sont considérablement inférieures à celles des premiers. Cette constatation implique que les complexes ont un degré élevé de solubilité en phase aqueuse.

## II. 4. Conclusions

Dans ce travail, l'interaction des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> avec les clusters C<sub>20</sub>, IrC<sub>19</sub>, RuC<sub>19</sub> et Au-C<sub>19</sub> a été évaluée à l'aide de calculs DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les résultats montrent que les molécules N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont physiquement adsorbées sur la surface de C<sub>20</sub>, tandis que la molécule de NO<sub>2</sub> a été trouvée fortement chimisorbée avec une énergie d'adsorption de  $-45.0$  kcal mol<sup>-1</sup>. La variation d' $E_g$  de C<sub>20</sub> après le processus d'adsorption est négligeable, indiquant une faible sensibilité électronique de C<sub>20</sub> vers les molécules ci-dessus, donc il ne peut pas être un bon capteur pour ces molécules ces trois molécules. Lorsqu'un atome de carbone de fullerène C<sub>20</sub> a été substitué par un atome de métal (Ru, Ir ou Au), la stabilité relative des clusters RuC<sub>19</sub> et AuC<sub>19</sub> a été nettement améliorée, tandis que pour le cluster IrC<sub>19</sub>,

sa stabilité a diminué et son activité a été fortement améliorée par rapport à celle de la nanocage C<sub>20</sub>. Les résultats indiquent également que l'interaction des molécules NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> avec le cluster IrC<sub>19</sub> se révèle très forte par rapport aux autres clusters dopés, ce qui implique un grand processus de chimisorption. De plus, l'adsorption de la molécule de N<sub>2</sub>O sur le cluster IrC<sub>19</sub> par son atome d'oxygène conduit à la dissociation du N<sub>2</sub>O en O\* et du N<sub>2</sub> sur sa surface avec une énergie d'adsorption de - 49.4 kcal mol<sup>-1</sup>. L'interaction physique entre le cluster C<sub>19</sub>IrO nouvellement formé et la molécule de N<sub>2</sub> a été estimée - 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> avec une distance d'interaction de 3.26 Å. Cette constatation suggère que ce complexe pourrait être un candidat prometteur pour être un nanocatalyseur actif et efficace pour la décomposition de la réaction de N<sub>2</sub>O. Au contraire, le N<sub>2</sub>O ne se dissocie pas sur le cluster AuC<sub>19</sub>, et son interaction avec la surface s'est avérée faible. Malgré la faible interaction obtenue, un changement significatif d'E<sub>g</sub> (E<sub>g</sub> = 0.638 eV et 0.415 eV pour les complexes W et V, respectivement) a été prédit pour le cluster AuC<sub>19</sub> après son interaction avec la molécule NO<sub>2</sub>. En outre, une grande variation d'E<sub>g</sub> a été observée sur l'interaction des molécules de N<sub>2</sub>O et de NH<sub>3</sub> avec la surface d'AuC<sub>19</sub>, reflétant une augmentation considérable de sa conductivité électrique, ainsi ce cluster possède une sensibilité électronique élevée aux molécules de N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>. Ainsi, il peut être employé comme nanocapteur efficace pour la détection des molécules ci-dessus. La nature de l'interaction entre les clusters et les molécules N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> a également été étudiée par l'analyse QTAIM, et les valeurs prévues de 2ρ, H(r), ELF et LOL pour différents types de liaisons dans les complexes étudiés soutenaient les valeurs obtenues des énergies d'adsorption pour tous les systèmes étudiés. De plus, les résultats démontrent que le dopage de C<sub>20</sub> avec des atomes Ru, Ir et Au est un moyen efficace d'améliorer ses propriétés NLO. L'effet des solvants sur les propriétés électroniques et d'adsorption des complexes a également été évalué, et les résultats prédits révèlent que les complexes sont stables en phase liquide et que leurs E<sub>g</sub> sont légèrement modifiés par rapport aux valeurs trouvées en phase gazeuse. De plus, les valeurs d'E<sub>g</sub> ont été considérablement réduites après l'interaction des molécules avec le cluster AuC<sub>19</sub> en phase liquide par rapport à celles calculées pour le cluster AuC<sub>19</sub> isolé. Ce résultat indique que ce cluster est très sensible aux molécules de NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> en phase aqueuse.

## References.

- [1] A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, L.A. Bloomfield, Magnetism in 4d-transition metal clusters, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 12295–12298.
- [2] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* 386 (1997) 377–379.
- [3] T. Mokrane, A. Boudjahem, M. Bettahar, Benzene hydrogenation over aluminasupported nickel nanoparticles prepared by polyol method, *RSC Adv.* 64 (2016) 59858–59864.
- [4] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel, M.M. Bettahar, Silica supported nanopalladium prepared by hydrazine reduction, *C.R. Chimie.* 13 (2010)1433–1439.
- [5] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometersize CdSe clusters, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1623–1639.
- [6] A. Boudjahem, M.M. Bettahar, Effect of oxidative pre-treatment on hydrogen spillover for a Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst, *J. Mol. Catal. A.* 426 (2017) 190–197.
- [7] B. Khodashenas, M. Ardjmand, M. Sharifzade, A.A. Khiyavi, Gelatin-gold nanoparticles as an ideal candidate for curcumin drug delivery: experimental and DFT studies, *J. Inorg. Org. Polym. Mater.* 29 (2019) 2186–2196.
- [8] K. McNamara, S.A. Tofail, Nanoparticles in biomedical applications, *Adv. Phys. X.* 2 (2017) 54–88.
- [9] A.S. Ghasemi, F. Mashhadban, F. Ravari, A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C<sub>60</sub> fullerene, *Adsorption* 24 (2018) 471–480.
- [10] C. Parlak, O. Alver, Single and double silicon decoration of fullerene C<sub>60</sub> and single walled carbon nanotubes for adsorption and detection of TNT, *J. Mol. Struct.* 1198 (2019), 126881.
- [11] C. Parlak, M. Tepe, O. Baglayan, O. Alver, Investigation of detection and adsorption properties of β-propiolactone with silicon and aluminum doped fullerene C<sub>60</sub> using density functional theory, *J. Mol. Struct.* 1217 (2020), 128346.
- [12] M.D. Esrafil, H. Janebi, B-, N-doped and BN codoped C<sub>60</sub> heterofullerenes for environmental monitoring of NO and NO<sub>2</sub>: a DFT study, *Mol. Phys* 118 (2020) 1–9.
- [13] W. Huang, M. Shi, H. Song, Q. Wu, X. Huang, L. Bi, Z. Yang, Y. Wang, Hydrogen storage on chains-terminated fullerene C<sub>20</sub> with density functional theory, *Chem. Phys. Lett.* 758 (2020), 137940.
- [14] E. Ballesteros, M. Gallego, M. Valcarcel, Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions, *J. Chromatogr. A.* 869 (2000) 101–110.
- [15] N. Hassani, C<sub>20</sub> fullerene and its boron- and nitrogen-doped counterparts as an efficient catalyst for CO oxidation, *Mol. Phys.* 118 (2020), e1766708.
- [16] I.H. Lin, Y.H. Lu, H.T. Chen, Nitrogen-doped C<sub>60</sub> as a robust catalyst for CO oxidation, *J. Comput. Chem.* 38 (2017) 2041–2046.

- [17] X. Chen, J. Chang, Q. Ke, Probing the activity of pure and N-doped fullerenes towards oxygen reduction reaction by density functional theory, *Carbon N Y* 126 (2018) 53–57.
- [18] P. Pakravan, S.A. Siadati, The possibility of using C<sub>20</sub> fullerene and graphene as semiconductor segments for detection, and destruction of cyanogen-chloride chemical agent, *J. Mol. Graph. Model.* 75 (2017) 80–84.
- [19] A.S. Rad, M. Ardjmand, M.R. Esfahani, B. Khodashenas, DFT calculations towards the geometry optimization, electronic structure, infrared spectroscopy and UV-vis analyses of Favipiravir adsorption on the first-row transition metals doped fullerenes; a new strategy for COVID-19 therapy, *Spectrochim. Acta Part A* 247 (2021), 119082.
- [20] A. Soltani, M.B. Javan, M.T. Baei, Z. Azmoodeh, Adsorption of chemical warfare agents over C<sub>24</sub> fullerene: effects of decoration of cobalt, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 2148–2161.
- [21] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, Benzene hydrogenation over Ni–Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by aqueous hydrazine reduction, *Fuel. Process. Technol.* 92 (2011) 500–506.
- [22] A. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, Structural and surface properties of Ni-Cu nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub>, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2025–2030.
- [23] W. Bouderbala, A. Boudjahem, First-principles calculations of small Pd<sub>n</sub>Al<sub>m</sub> (n+m ≤ 6) clusters, *Physica B* 454 (2014) 217–223.
- [24] M. Boulbazine, A. Boudjahem, M. Bettahar, Stabilities, electronic and magnetic properties of Cu-doped nickel clusters: a DFT investigation, *Mol. Phys.* 115 (2017) 1–13.
- [25] A. Soltani, A. Boudjahem, M. Bettahar, Electronic and magnetic properties of small Rh<sub>n</sub>Ca (n = 1–9) clusters: a DFT study, *Int. J. Quantum Chem.* 116 (2016) 346–356.
- [26] A. Karaman, A. Boudjahem, M. Boulbazine, A. Gueid, Stability and electronic properties of Ir<sub>n</sub>V (n = 2–10) nanoclusters and their reactivity toward N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecule, *Struct. Chem.* 31 (2020) 203–214.
- [27] Mandeep Jogender, B. Badhani, R. Kakkar, Adsorption of methyl isocyanate on M<sub>4</sub> (M=Fe, Ni, and Cu) cluster-decorated graphene and vacancy graphene: a DFT-D2 study, *Struct. Chem.* 31 (2020) 1983–1997.
- [28] A. Boudjahem, M. Boulbazine, M. Dardare, A theoretical study of the stability and electronic properties of GenRu (n = 2–10) clusters and their sensitivity toward SO<sub>2</sub> adsorption, *Struc. Chem.* 31 (2020) 2341–2353.
- [29] R. Khakpour, M. Peyravi, M. Jahanshahi, A comparison study of C<sub>19</sub>T (T = C, Cr, Ti, Fe, and Ni) nanocages by first-principle DFT calculation for removal of ozonodestroyer pollutants, *J. Mol. Model.* 26 (2020) 295.
- [30] A. Tijani, B. Coq, F. Figueras, Hydrogenation of para-chloronitrobenzene over supported ruthenium-based catalysts, *Appl. Catal.* 76 (1991) 255–266.
- [31] Z. Mahdavifar, Z. Nomresaz, E. Shakerzadeh, Hetero-fullerenes C<sub>59</sub>M (M= B, Al, Ga, Ge, N, P, As) for sulfur dioxide gas sensing: computational approach, *Chem. Phys.* 530 (2020), 110606.
- [32] M. Li, Y. Wei, G. Zhang, F. Wang, M. Li, H. Soleymanabadi, A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C<sub>70</sub> fullerenes, *Physica E* 118 (2020), 113878.

- [33] M. Peyravi, M. Arjmandi, R. Khakpour, M. Jahanshahi, A chemisorption study of selenium dioxide on C<sub>19</sub>X (X= Ni, Cr and Cu) nanocage by DFT-based calculation, *Surf. Interf.* 16 (2019) 174–180.
- [34] O. Alver, M. Bilge, N. Atar, C. Parlak, M. Senyel, Interaction mechanisms and structural properties of MC<sub>19</sub> (M= Si and Al) fullerenes with chlorophenylpiperazine isomers, *J. Mol. Liquids.* 231 (2017) 202–205.
- [35] F. Demiray, DFT study for Structural and Electronic Properties of N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Adsorption onto C<sub>20</sub> Fullerene, *Eur. Phys. J. D* 74 (2020) 177.
- [36] Y. Panahi, M.M. Sadeghi, Application of metallofullerene towards adsorption of mustard gas: a detailed DFT study, *J. Inorg. Organomet. Poly. Mater.* 29 (2019) 1383–1389.
- [37] C. Rakousky, M. Shviro, M. Carmo, D. Stolten, Iridium nanoparticles for the oxygen evolution reaction: correlation of structure and activity of benchmark catalyst systems, *Electrochim. Acta* 302 (2019) 472–477.
- [38] S. Joo, J. Park, J. Russell Renzas, D.R. Butcher, W. Huang, G.A. Somorjai, Size effect of ruthenium nanoparticles in catalytic carbon monoxide oxidation, *Nano Lett.* 10 (2010) 2709–2713.
- [39] Y. Mikami, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 58–69.
- [40] J.G. Olivier, A.F. Bouwman, K.W. Van der Hoek, J.M. Berdowski, Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990, *Environ. Pollut.* 102 (1998) 135–148.
- [41] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, 2013.
- [42] Z. Zhao, Z. Li, Q. Wang, Structures, electronic and magnetic properties of transition metal atoms encapsulated in B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cage, *Chem. Phys. Lett.* 739 (2020), 136922.
- [43] M. Boulbazine, A. Boudjahem, S. Chaguetmi, A. Karaman, Stability and electronic properties of Rh-doped ruthenium clusters and their interaction with NH<sub>3</sub> molecule, *Mol. Phys.* 118 (2020), e1643511.
- [44] M.E. Foster, B.M. Wong, Nonempirically tuned range-separated DFT accurately predicts both fundamental and excitation gaps in DNA and RNA nucleobases, *J. Chem. Theory. Comput.* 8 (2012) 2682–2687.

- [45] M. Kurban, Electronic structure, optical and structural properties of Si, Ni, B and Ndoped a carbon nanotube: DFT study, *Optik (Stuttg)* 172 (2018) 295–301.
- [46] T. Koopmans, Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, *Physica* 1 (1934) 104–113.
- [47] M. Baei, First-principles study of NO<sub>2</sub> adsorption on C<sub>20</sub> fullerene, *Heter. Chem.* 24 (2013) 516–523.
- [48] A. Soltani, A. Ghasemi, M. Javan, F. Ashrafi, J. Charles, F. Heidari, Adsorption of HCOH and H<sub>2</sub>S molecules on Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> fullerene: a DFT study, *Adsorption* 25 (2019) 235–245.
- [49] K. Huber, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Springer US, 1979.
- [50] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, U. K., 1994.
- [51] M. Kurban, B. Gunduz, F. Goktas, Experimental and theoretical studies of the structural, electronic and optical properties of BCzVB organic material, *Optik (Stuttg)* 182 (2019) 611–617.
- [52] M. Kurban, B. Gunduz, Study of structural, optical properties and electronic structure of PTCDI-C5 organic nanostructure, *Chem. Phys. Lett.* 691 (2018) 14–21.

---

## **CHAPITRE III**

**Adsorption associative et dissociative de la  
molécule N<sub>2</sub>O sur le fullerène C<sub>24</sub> dopé avec  
V, Mn, Ru, Pd et Rh : une enquête DFT**

---

### III.1. Introduction

Le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) est considéré comme un gaz à effet de serre important, qui contribue de manière significative à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique [1-2]. Ainsi, l'élimination catalytique du N<sub>2</sub>O en ses éléments est un sujet important pour la catalyse environnementale [3-8]. Il a été constaté que le moyen le plus simple d'éliminer le gaz N<sub>2</sub>O est sa décomposition en azote et oxygène sur des catalyseurs hautement actifs [9-13]. De plus, si la concentration de N<sub>2</sub>O dans l'atmosphère augmente, cela peut causer de graves dommages à l'environnement humain. Par conséquent, la décomposition du N<sub>2</sub>O en azote et oxygène gazeux est un meilleur processus pour réduire la pollution de l'environnement. Plusieurs catalyseurs supportés, y compris des oxydes métalliques et des métaux de transition préparés par la méthode conventionnelle ont été testés dans la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O à différentes températures, et les résultats obtenus montrent que les catalyseurs supportés à base de métal ont une réactivité élevée par rapport aux autres types de catalyseurs [6, 14-21]. De plus, la réactivité des catalyseurs dans la décomposition du N<sub>2</sub>O était fortement influencée par plusieurs paramètres tels que le mode de préparation, la nature du support, les précurseurs métalliques et la dispersion des particules à la surface du catalyseur [9,17,22]. Yuzaki et al. [22] ont étudié les effets du support et la nature des précurseurs métalliques sur l'activité catalytique des catalyseurs Rh, et ont conclu que la réactivité du catalyseur dans la décomposition du N<sub>2</sub>O est fortement liée à la nature du support. En conséquence, ils ont constaté que l'activité catalytique des catalyseurs Rh/USY (zéolithe Y ultrastable) et Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la dissociation du N<sub>2</sub>O est beaucoup plus élevée que celle obtenue pour les autres catalyseurs supportés (Rh/NaY, Rh/ZrO<sub>2</sub>, Rh/CeO<sub>2</sub>, Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Rh/FSM-16). De plus, l'activité du catalyseur Rh préparé à partir de Rh (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> s'est avérée bien supérieure à celle du catalyseur Rh obtenu à partir de RhCl<sub>3</sub>. Cette grande différence d'activité a été attribuée au Cl résiduel restant à la surface du catalyseur Rh préparé à partir de RhCl<sub>3</sub>, qui contribue principalement à l'inhibition de la réaction. Les résultats obtenus par eux montrent également que l'activité catalytique des catalyseurs a été légèrement réduite par l'ajout d'oxygène. Une série de catalyseurs au Ru avec une charge en Ru comprise entre 0.5 et 10 % en poids ont été préparés par la méthode classique et leur réactivité a été évaluée dans la décomposition du N<sub>2</sub>O à des températures variantes entre 300 °C et 450 °C [23]. Les résultats révèlent clairement que l'activité du catalyseur dépend considérablement de la charge en Ru, et l'activité maximale obtenue a été attribuée au catalyseur Ru/MCM-41 qui a une charge en Ru de 5.0 % en poids. L'influence du CO sur la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O en présence des catalyseurs du Ru a également été étudiée, et les

résultats indiquent que l'ajout de la molécule de CO dans le mélange réactionnel améliore considérablement la conversion du N<sub>2</sub>O, et une conversion totale du N<sub>2</sub>O est obtenue à basse température (environ 300 °C). Sans le gaz de CO, la conversion totale a été atteinte à des températures supérieures à 380 °C. L'activité catalytique de quatre types d'oxydes de manganèse (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>) a été examinée dans la décomposition du N<sub>2</sub>O par Yamashita et al. [24], et les résultats obtenus montrent que la réactivité la plus élevée et le comportement stable ont été observés pour le catalyseur Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La présence d'O<sub>2</sub> dans le système inhibe la décomposition du N<sub>2</sub>O, alors que l'ajout de N<sub>2</sub> n'a aucun effet sur l'activité des catalyseurs. L'énergie d'activation de l'étape déterminante de la vitesse s'est avérée être de 31 kcal mol<sup>-1</sup>. Les nanocatalyseurs dont les tailles de particules varient entre 2 et 8 nm ont été synthétisés par une méthode chimique simple à des températures plus basses, puis leur réactivité a été évaluée dans la réaction de dissociation du N<sub>2</sub>O [4-5, 25]. Ces nanoparticules présentent une activité et une stabilité élevées dans la réaction ci-dessus par rapport à celles obtenues par la méthode classique. Par exemple, le catalyseur nano-Ag/SiO<sub>2</sub> préparé par la méthode de radiolyse (Ag-Rad) a été testé dans la décomposition du N<sub>2</sub>O à différentes températures, et les résultats obtenus sont comparés au catalyseur typique préparé par la méthode d'imprégnation (Ag-Imp) [4]. La conversion du N<sub>2</sub>O pour le nanocatalyseur Ag-Rad s'est avérée presque 2 fois supérieure à celle du catalyseur Ag-Imp, et la sélectivité au gaz N<sub>2</sub> pour le nanocatalyseur Ag-Rad est presque le double de celle du catalyseur Ag-Imp. Théoriquement, l'adsorption et la dissociation de N<sub>2</sub>O sur la surface des catalyseurs ont été principalement étudiées en utilisant les calculs DFT [26-30]. Par exemple, Sun et al. [27] ont étudié l'adsorption et la décomposition de la molécule N<sub>2</sub>O sur la surface Cu<sub>2</sub>O (111), et les résultats rapportés par eux montrent que la molécule N<sub>2</sub>O préfère s'adsorber sur le site Cu dans un premier temps, puis se décompose sur le site du métal dans un deuxième temps avec une énergie d'activation et une énergie de réaction de 61.2 et 18.5 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivement. L'adsorption et la dissociation du N<sub>2</sub>O ont été étudiées sur les nanoclusters Rh<sub>n</sub> (n = 1-6) par Rodriguez-Kessler et al. [26], et les résultats révèlent que l'énergie d'adsorption augmente avec l'augmentation de la taille des clusters et les valeurs calculées d'E<sub>ads</sub> vont de - 50.7 à - 75.6 kcal mol<sup>-1</sup>. De plus, la dissociation de N<sub>2</sub>O sur les nanoclusters Rh<sub>1-4</sub> s'est avérée plus favorable énergétiquement que sur leurs clusters voisins. Baei et al. [28] ont étudié l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur la nanocage BN vierge et dopée par l'atome Si par des calculs DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-31G\*. Les résultats obtenus ont indiqué que le N<sub>2</sub>O était physiquement adsorbé à la surface de la nanocage BN, tandis que l'atome O de N<sub>2</sub>O était fortement lié au site Si du nanocluster Si-BN avec une énergie

d'adsorption de  $-67.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Récemment, Zhang et al ont étudié l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec la ZSM-5 échangée par des cations TM (Mn, Fe, Co, Zn, Ni et Cu) en combinant les méthodes théoriques et expérimentales [31].

Les résultats théoriques révèlent que les énergies d'adsorption calculées de N<sub>2</sub>O sur les cations TM suivent l'ordre : Fe > Mn > Co > Zn > Ni > Cu, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux. Les calculs DFT indiquent également que l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur le site de métal actif par l'extrémité O de la molécule de N<sub>2</sub>O est plus énergétiquement favorable que par l'extrémité N. La variation d'enthalpie ( $\Delta H_{\text{ads}}$ ) varie entre  $-12.3$  et  $-58.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , proposant une forte interaction entre les deux espèces. De plus, il a été démontré que le  $\Delta H_{\text{ads}}$  augmente avec l'augmentation de la quantité de charge transférée de la molécule N<sub>2</sub>O aux cations TM au cours du processus de complexation.

Les fullerènes en tant que nanomatériaux de dimension zéro présentent des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles en raison de leur petite taille. Le dopage des nanoclusters avec des atomes de TM pourrait grandement améliorer leur stabilité, leurs propriétés électroniques et catalytiques. Par exemple, le fullerène dopé au TM s'est avéré agir comme un nanocatalyseur efficace avec une activité catalytique élevée dans plusieurs réactions [32-33]. Le fullerène a également été utilisé comme nanomatériau pour le stockage d'hydrogène, et son dopage avec des atomes de métaux alcalins et alcalino-terreux peut améliorer sa capacité de stockage d'hydrogène [34].

Dans le présent travail, nous avons étudié le mécanisme d'adsorption et de dissociation de la molécule de N<sub>2</sub>O à la surface des clusters MC<sub>23</sub> (M = V, Pd, Rh, Ru et Mn) en utilisant des calculs DFT avec la méthode PBE-D<sub>3</sub>. La stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des nanoclusters MC<sub>23</sub> ont également été calculées et discutées. Ce travail est organisé comme suit : la section "Méthodes de calcul" donne une description de la méthode de calcul utilisée dans cette étude pour déterminer la réactivité, les propriétés électroniques et magnétiques des clusters MC<sub>23</sub>. Les résultats obtenus sur l'adsorption et le mécanisme de décomposition de la molécule N<sub>2</sub>O à la surface des clusters MC<sub>23</sub> ont été présentés dans la section "Résultats et discussion". Enfin, les conclusions de ce document de recherche ont été présentées dans la section « Conclusions ».

### III.2. Méthode de calcul

Dans ce travail, le mécanisme d'adsorption et de dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O sur le cluster MC<sub>23</sub> a été effectué à l'aide des calculs DFT avec la fonctionnelle PBE, y compris la correction de dispersion de Grimme (PBE-D<sub>3</sub>) telle qu'implémentée dans le package Gaussian09 [35]. Pendant ce temps, l'ensemble de base LanL2DZ a été utilisé pour les atomes métalliques (V, Mn, Ru, Pd, Rh et Au), tandis que l'ensemble de base 6-311G (d,p) a été utilisé pour les atomes C, N et O [36-38]. Le LanL2DZ a été largement utilisé comme ensemble de base efficace pour les calculs des propriétés des systèmes contenant des atomes de métaux de transition. Par exemple, cet ensemble de base a été utilisé avec succès pour étudier les propriétés structurales et électroniques du fullerène C<sub>24</sub> co-décoré et leur interaction avec les agents de guerre chimique (Soman, sarin, chlorosaman et chlorosarin) [39]. La méthode PBE a également été largement appliquée pour étudier la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des nanoclusters binaires et leur sensibilité aux molécules de gaz toxiques [39-40].

L'énergie de liaison par atome (E<sub>b</sub>) des clusters dopés est calculée par l'expression suivante :

$$E_b = E(\text{MC}_{23}) - E(\text{M}) - 23 E(\text{C}) / 24 \quad (1)$$

Où E(MC<sub>23</sub>), E(M) et E(C) sont respectivement les énergies totales des clusters MC<sub>23</sub>, des atomes de métal et de carbone.

En utilisant le théorème de Koopmans [41], la dureté chimique (η) et la mollesse (s) ont également été calculées dans notre étude afin d'évaluer la stabilité (réactivité) des clusters MC<sub>23</sub>. Les valeurs de la dureté et de la mollesse sont estimées en utilisant les expressions suivantes :

$$\eta = (E_L - E_H) / 2 \quad (2)$$

$$s = 1 / 2\eta \quad (3)$$

Où E<sub>L</sub> et E<sub>H</sub> sont les énergies totales des états LUMO et HUMO des nanoclusters, respectivement. L'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec la surface des clusters peut provoquer des changements significatifs dans les écarts d'énergie (E<sub>g</sub>) des clusters. Ainsi, la variation de E<sub>g</sub> (ΔE<sub>g</sub>) est un paramètre intéressant pour les clusters afin de prédire leur sensibilité électronique vis-à-vis de la molécule N<sub>2</sub>O. Le ΔE<sub>g</sub> est calculé par la formule suivante :

$$\Delta E_g = [(E_{g2} - E_{g1}) / E_{g1}] \times 100 \quad (4)$$

Où  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  sont respectivement les gaps énergétiques du cluster et de son complexe formé par interaction avec la molécule N<sub>2</sub>O. Afin de mesurer la force d'interaction entre le cluster et la molécule N<sub>2</sub>O dans les complexes, les énergies d'adsorption ( $E_{ads}$ ) ont été calculées à partir de l'équation (5), et les valeurs obtenues pourraient fournir des informations sur la nature de l'interaction entre les deux espèces (adsorption physique ou chimique) :

$$E_{ads} = E_{N_2O/Cluster} - (E_{N_2O} + E_{Cluster}) \quad (5)$$

Où  $E_{N_2O/Cluster}$  est l'énergie totale du N<sub>2</sub>O adsorbé sur le cluster C<sub>24</sub> ou MC<sub>23</sub>.  $E_{N_2O}$  et  $E_{Cluster}$  sont les énergies totales de la molécule N<sub>2</sub>O et du nanocluster C<sub>24</sub> ou MC<sub>23</sub>, respectivement.

Les barrières énergétiques ( $E_a$ ) de la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O sont calculées à partir de la différence entre les énergies totales des configurations optimisées des réactifs et des états de transition. Ainsi,  $E_a$  est donné par l'équation suivante :

$$E_a = E_{TS} - E_R \quad (6)$$

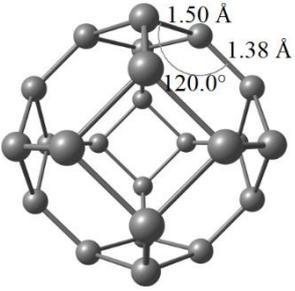
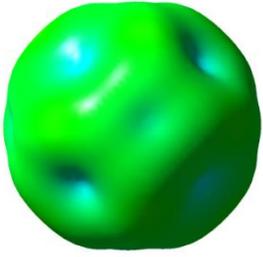
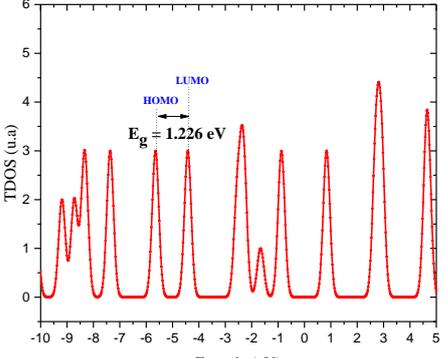
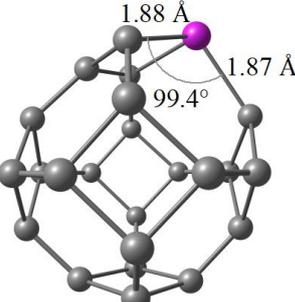
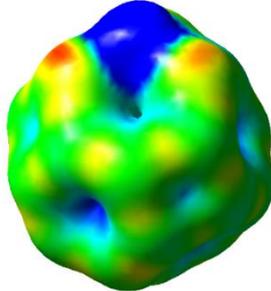
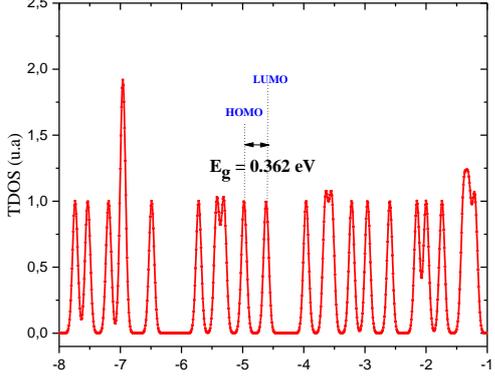
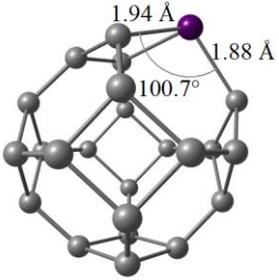
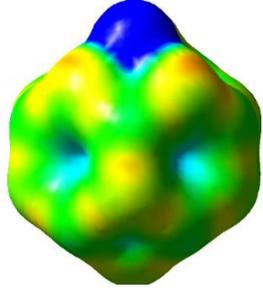
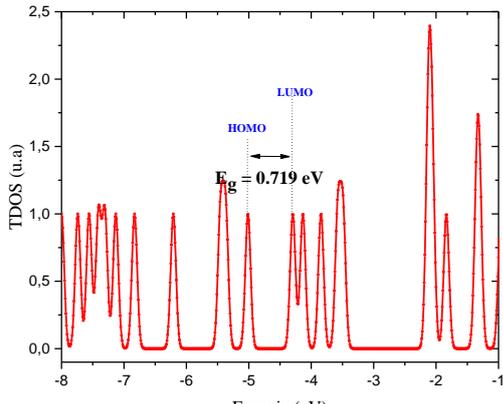
Où  $E_{TS}$  et  $E_R$  sont les énergies totales des structures optimisées des états de transition et des réactifs, respectivement. Les structures des états de transition (TS) pour chaque système ont été prédites à l'aide des calculs complets de transit synchrone linéaire (LST)/quadratique synchrone (QST) qui sont implémentés dans le package Dmol<sub>3</sub> [42-43]. Les réactifs et les produits (qui sont optimisés par le logiciel Gaussia09) ont été réoptimisés en utilisant la méthode PBE-D<sub>3</sub>/DNP, et les complexes obtenus sont presque équivalents à ceux obtenus en utilisant le package Gaussian09. Les structures d'état de transition sont caractérisées par une seule fréquence imaginaire. Les tolérances d'optimisation de la géométrie étaient de 0.001 Å, 0.002 Ha/Å et  $1 \times 10^{-6}$  Ha pour la convergence du déplacement, la force maximale et l'énergie, respectivement.

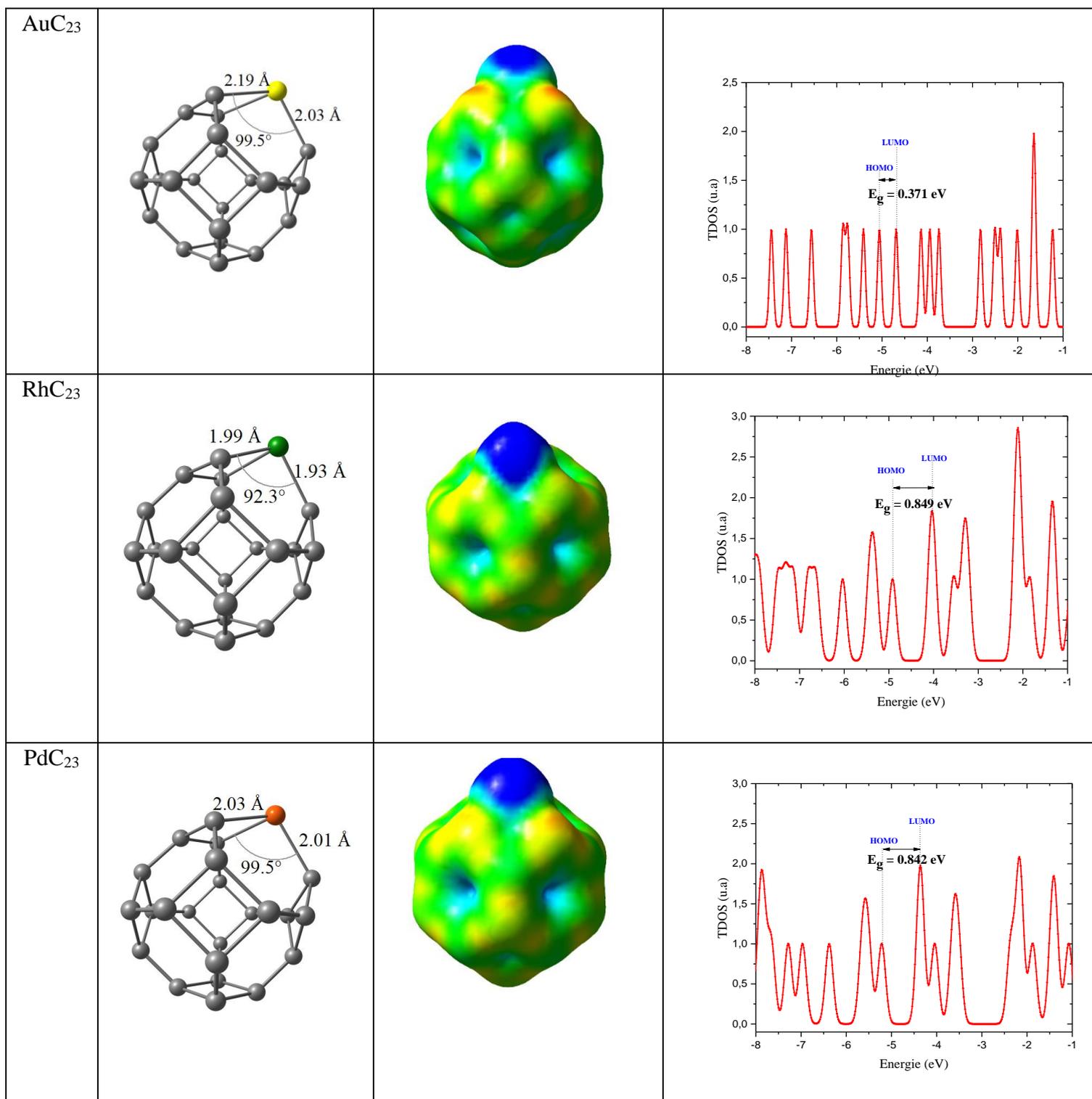
### III.3. Résultats et discussion

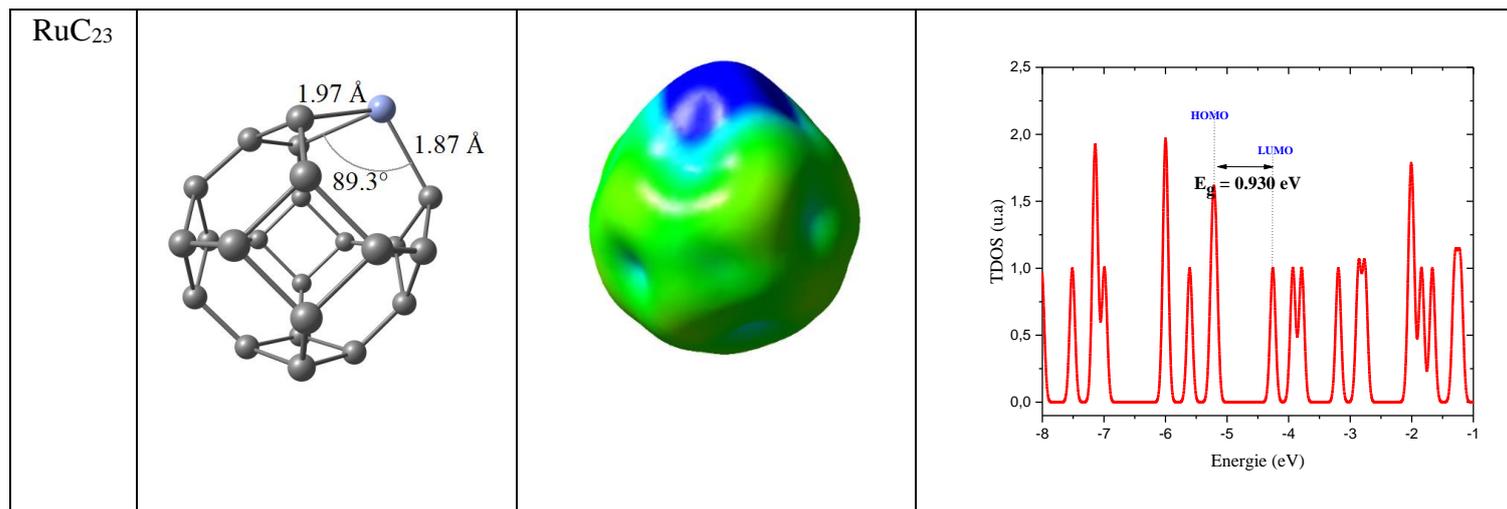
#### III. 3.1 Propriétés électroniques des clusters C<sub>24</sub> et MC<sub>23</sub> (M = V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn).

Dans cette section, la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques du fullerène C<sub>24</sub> ont été étudiées. Aussi, afin d'évaluer l'effet du dopage métallique sur la réactivité, les propriétés électroniques et d'adsorption du fullerène C<sub>24</sub> pure, un atome de carbone du fullerène C<sub>24</sub> a été remplacé par un atome de métal (V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn). Le dopage de la nanocage C<sub>24</sub> avec un atome de métal de transition s'est avéré être un excellent moyen d'améliorer leurs propriétés électroniques et catalytiques. Les géométries des clusters C<sub>24</sub> dopés au V-, Pd-, Rh-, Ru-, Au et

Mn ont été entièrement optimisées en utilisant des calculs DFT avec la méthode PBE-D<sub>3</sub>. Lors des optimisations, les configurations les plus stables des nanoclusters et leurs paramètres structurels sont illustrés dans la figure 1.

C <sub>24</sub>			
VC <sub>23</sub>			
MnC <sub>23</sub>			





**Figure 1.** Les configurations optimisées, les isosurfaces du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la densité d'états (DOS) des clusters C<sub>24</sub> et MC<sub>23</sub> (M=V, Mn, Au, Rh, Pd et Ru)

Les énergies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$  et  $E_L$ ), l'énergie du gap ( $E_g$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la mollesse ( $s$ ), la charge sur l'atome de métal ( $q_M$ ), le moment dipolaire ( $\mu_0$ ) et le moment magnétique total ( $\mu_m$ ) de ces clusters ont été résumés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** L'énergie de liaison ( $E_b$ ), Les énergies des orbitales HOMO et LUMO ( $E_H$  et  $E_L$ ), l'énergie du gap ( $E_g$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), la mollesse ( $s$ ), la charge sur l'atome de métal ( $q_M$ ), le moment dipolaire ( $\mu_0$ ) et le moment magnétique total ( $\mu_m$ ) des clusters C<sub>24</sub> et MC<sub>23</sub> (M = V, Mn, Ru, Au, Pd et Rh).

Cluster	$E_b$ (eV/atom)	$E_H$ (eV)	$E_L$ (eV)	$E_g$ (eV)	$\Delta E_g$ (%)	$\eta$ (eV)	$s$ (eV <sup>-1</sup> )	$\mu_0$ (Debye)	$q_M$ (e)	$\mu_m$ ( $\mu_B$ )
C <sub>24</sub>	-6.773	-5.641	-4.415	1.226 (2.529)*	-	0.613	0.816	0.00 (0.00)*	-	0
VC <sub>23</sub>	-6.613	-4.972	-4.610	0.362 (1.897)	-70.5	0.181	2.762	3.366 (4.715)	+0.560 (+0.857)*	1
MnC <sub>23</sub>	-6.559	-5.008	-4.290	0.719 (1.670)	-41.4	0.359	1.393	2.784 (3.095)	+0.709 (+0.957)	3
RuC <sub>23</sub>	-6.656	-5.182	-4.252	0.930 (2.170)	-24.1	0.465	1.075	3.362 (3.394)	+0.279 (+0.279)	0
AuC <sub>23</sub>	-6.455	-5.052	-4.682	0.371 (1.897)	-69.7	0.185	2.703	0.693 (0.855)	+0.700 (+0.690)	1
PdC <sub>23</sub>	-6.545	-5.209	-4.367	0.842 (2.020)	-31.3	0.421	1.188	1.688 (1.485)	+0.516 (+0.512)	0
RhC <sub>23</sub>	-6.649	-4.911	-4.062	0.849 (2.229)	-30.8	0.425	1.176	3.226 (3.320)	+0.371 (+0.390)	1

\* Les valeurs entre parenthèses sont obtenues pour les clusters avec la méthode B3LYP-D3.

À titre de comparaison, les clusters ci-dessus ont également été optimisés avec la méthode B3LYP-D<sub>3</sub>, et les résultats obtenus ont été rapportés entre parenthèses dans le tableau 1. Comme le montre la figure 1, deux types de liaisons C-C dans le fullerène C<sub>24</sub> ont été prédits dans nos calculs;

Le premier est partagé entre les anneaux hexagonaux et hexagonaux d'une longueur de 1.38 Å, tandis que le deuxième qui était partagé entre les anneaux hexagonaux et tétraogonaux s'est avéré être de 1.50 Å. L'angle de liaison C-C-C dans la nanocage C<sub>24</sub> pure s'est avéré être de 120°. Lorsqu'un atome de carbone de la nanocage C<sub>24</sub> a été remplacé par un atome de V, Pd, Rh, Ru, Au ou Mn, une légère déformation de la forme du fullerène C<sub>24</sub> a été observée, dans laquelle l'atome de métal a été retiré de la surface de la nanocage (Figure 1). En comparaison avec les longueurs de liaison C-C calculées dans la nanocage C<sub>24</sub> pure, les distances de liaison M-C dans les clusters MC<sub>23</sub> sont considérablement allongées, et les valeurs calculées de la liaison M-C qui était partagée entre les anneaux hexagonaux et tétraogonaux (anneaux hexagonaux et hexagonaux) pour VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub> est de 1.87 (1.88), 2.01 (2.03), 1.93 (1.99), 1.97 (1.87), 2.03 (2.19) et 1.88 (1.94) Å, respectivement. Cette augmentation de la distance de la liaison M-C après dopage est attribuée au grand rayon atomique de l'atome métallique (R = 1.27-1.44 Å), qui est supérieur à celui de l'atome C (0.77 Å). L'angle de liaison C-M-C a été fortement réduit et les valeurs obtenues sont respectivement de 99.4, 99.5, 92.3, 89.3, 99.5 et 100.7° pour les clusters VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub>. Cette grande réduction de l'angle de liaison a été attribuée à une forte interaction entre le métal et les atomes de carbone voisins. L'énergie de liaison (E<sub>b</sub>) du fullerène C<sub>24</sub> s'est avérées être de -6.773 eV, indiquant une grande stabilité chimique.

L'E<sub>b</sub> a été légèrement diminué ( $\Delta E_b < 5\%$ ) après dopage avec les atomes de V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn, reflétant que les clusters binaires formés sont également chimiquement stables. L'analyse NBO démontre que les charges (q<sub>M</sub>) portées par les atomes V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn dans les clusters sont de + 0.560, + 0.516, + 0.371, + 0.279, + 0.700 et + 0.709 |e| respectivement. Cette charge importante qui a été transférée de l'atome de métal aux atomes de carbone dans les clusters dopés est due à la grande différence d'électronégativité entre le métal (1.63, 2.20, 2.28, 2.20 et 1.55 pour V, Pd, Rh, Ru et Mn, respectivement) et les atomes de carbone (2.55), sauf pour l'atome Au (2.54), où sa valeur est presque égale à celle de l'atome de carbone. De plus, cette charge positive importante sur les atomes métalliques indique qu'une liaison forte de caractère ionique partiel entre le métal et les atomes de carbone voisins pourrait se manifester après dopage. La charge sur le métal dans les clusters a également été estimée par le niveau B3LYP-D<sub>3</sub>, et les valeurs obtenues sont proches de celles trouvées par la méthode PBE-D<sub>3</sub> (voir Tableau 1). Pour mieux comprendre la réactivité et les propriétés électroniques des clusters C<sub>24</sub> dopés au métal, les isosurfaces MEP pour les nanoclusters ont été calculées et les résultats sont présentés dans la figure 1. Le but de cette analyse est d'identifier les sites actifs sur la surface

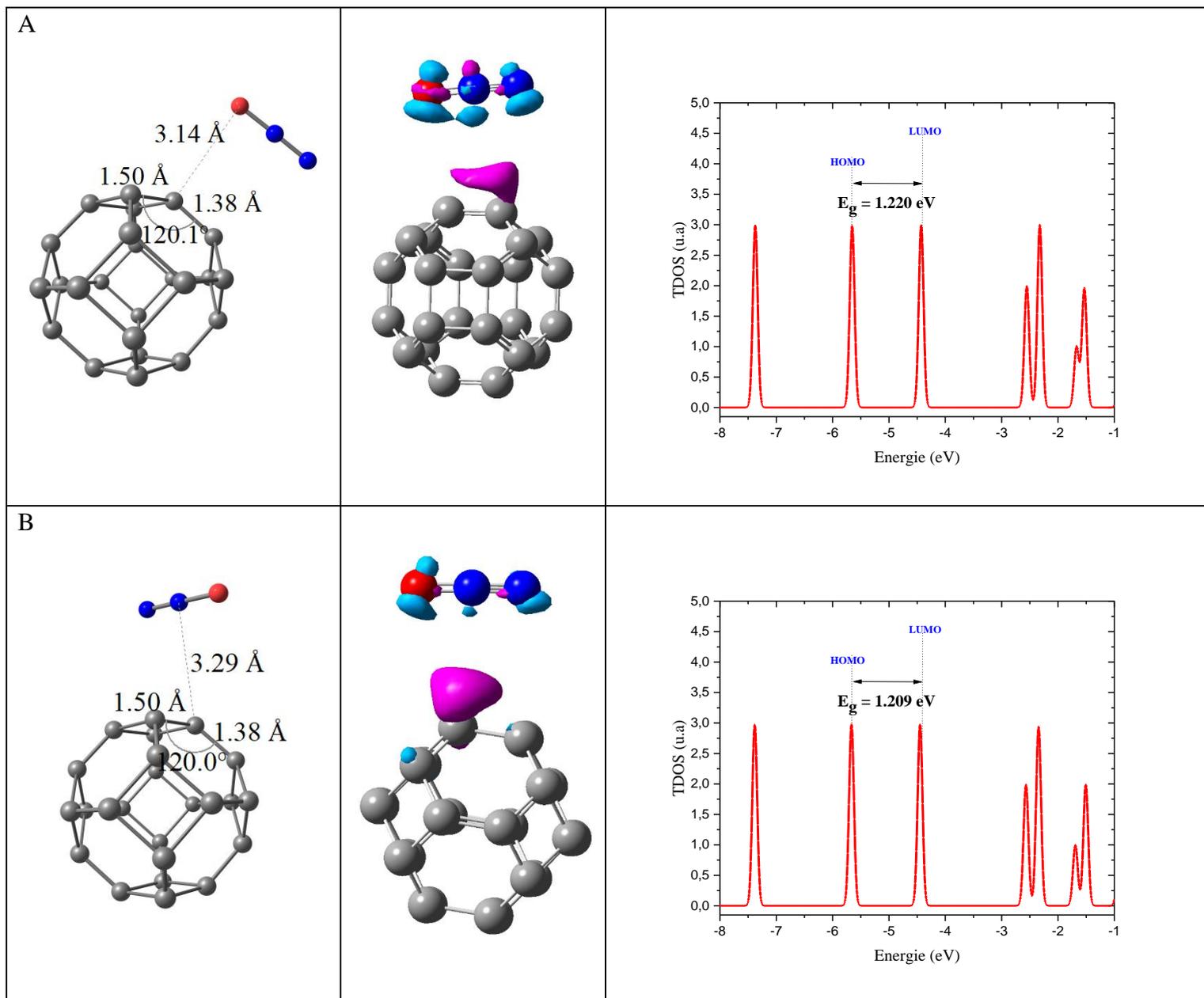
du nanoclusters MC<sub>23</sub> qui peuvent interagir spontanément avec des molécules. L'analyse de l'isosurface MEP pour chaque configuration démontre que les atomes V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn dans les nanoclusters sont chargés positivement (couleur bleue), suggérant que l'atome de métal dans les clusters dopés peut être considéré comme le site d'adsorption le plus favorable pour une attaque nucléophile. Par exemple, le nucléophile du site actif dans la molécule de N<sub>2</sub>O a une grande tendance à s'adsorber sur les atomes V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn des clusters à partir de son atome O ou N. Cette constatation est bien compatible avec les résultats obtenus par les calculs de la fonction de Fukui condensée ( $f^+$ ) (non représentée). La valeur  $f^+$  la plus élevée est prédite pour l'atome de métal dans les clusters dopés, indiquant une réactivité élevée du site métallique par rapport au reste des atomes de clusters. La dureté chimique ( $\eta$ ) et la mollesse ( $s$ ) en tant que paramètres importants qui reflètent la réactivité des nanoclusters envers les molécules ont également été calculées, et les valeurs obtenues pour chaque nanocluster sont rapportées dans le tableau 1. L'analyse des valeurs  $\eta$  indique une grande amélioration de la réactivité de la nanocage C<sub>24</sub> ( $\eta$  diminue après dopage) lors du dopage avec des atomes de V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn. En d'autres termes, les clusters VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub> se sont révélés plus réactifs que la nanocage C<sub>24</sub> pure, de sorte que leurs interactions avec la molécule N<sub>2</sub>O devraient être très fortes par rapport à celle du fullerène C<sub>24</sub>. Les valeurs de mollesse des clusters ont été augmentées lors du dopage (tableau 1), impliquant une amélioration de leurs activités, confirmant ainsi les résultats prédits pour la dureté chimique. La densité d'états (DOS) du fullerène C<sub>24</sub> pure et dopé au métal a été illustrée dans la figure 1. En utilisant la méthode PBE-D<sub>3</sub>, les énergies de gap calculés ( $E_g$ ) du C<sub>24</sub>, VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub> sont respectivement de 1.226, 0.362, 0.842, 0.930, 0.371 et 0.719 eV. Ainsi, le fullerène C<sub>24</sub> se comporte comme un semi-conducteur, et la valeur estimée (1.226 eV) dans notre étude est cohérente avec les valeurs rapportées par d'autres études théoriques [39, 44].

À titre de comparaison, les  $E_g$  des clusters ci-dessus ont également été calculés par la méthode B3LYP-D<sub>3</sub>, et les valeurs prédites se sont avérées supérieures à celles calculées par le niveau PBE-D<sub>3</sub> (voir tableau 1). Les valeurs d' $E_g$  les plus élevées obtenues par le niveau de B3LYP pourraient s'expliquer par la grande contribution de HF (20 %) dans cette fonctionnelle hybride. De plus, lorsque le fullerène C<sub>24</sub> a été dopé avec les atomes de V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn, son énergie de gap a été fortement réduite et la variation d' $E_g$  ( $\Delta E_g$ ) varie de 24.1 (VC<sub>23</sub>) à 70.5 % (RuC<sub>23</sub>). Cette réduction d' $E_g$  peut être attribuée au caractère métallique des atomes V, Pd, Rh, Ru, Au et Mn qui ont été incorporés dans le fullerène C<sub>24</sub> pure. Plus précisément, le

remplacement d'un atome de carbone dans le fullerène C<sub>24</sub> par un atome de métal déplace l'énergie de l'état HOMO vers les valeurs les moins négatives (tableau 1), entraînant ainsi une forte réduction de son énergie de gap ( $E_g$ ). Le moment dipolaire calculé ( $\mu_0$ ) après substitution d'un atome C de C<sub>24</sub> par un atome de métal a été considérablement augmenté par rapport à celui de la cage C<sub>24</sub> ( $\mu_0 = 0$ ), et les valeurs estimées sont respectivement 3.366, 1.688, 3.226, 3.362, 0.693 et 2.784 D pour les clusters VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub>. Cette augmentation de  $\mu_0$  était due à la grande quantité de charge transférée du métal aux atomes de carbone. Les moments magnétiques ( $\mu_m$ ) des clusters C<sub>24</sub>, VC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, AuC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub> ont également été calculés, et les résultats obtenus montrent une grande amélioration des propriétés magnétiques du fullerène C<sub>24</sub> lors de son dopage avec les atomes V, Rh, Au et Mn (voir tableau 1), à l'exception des clusters RuC<sub>23</sub> et PdC<sub>23</sub>, où le moment magnétique reste inchangé, les deux clusters se révèlent donc non magnétiques ( $\mu_m = 0$ ). La valeur  $\mu_m$  la plus élevée a été prédite pour le cluster MnC<sub>23</sub> (3 $\mu_B$ ). Une étude approfondie des propriétés magnétiques des clusters indique que le magnétisme dans les clusters VC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub> est principalement dû au moment magnétique local des orbitales 3d, tandis que pour les clusters RhC<sub>23</sub> et AuC<sub>23</sub>, la contribution des orbitales 4d et 5d est faible. Par exemple, la contribution de l'état 3d dans le moment magnétique total du cluster VC<sub>23</sub> est de 87 %, tandis que la contribution de l'état 4d dans le magnétisme du cluster RhC<sub>23</sub> n'est que de 12 %. Les  $\mu_0$  et  $\mu_m$  des clusters ont également été calculés par le niveau B3LYP-D<sub>3</sub>, et les résultats obtenus sont presque similaires à ceux obtenus par la méthode PBE-D<sub>3</sub> (voir tableau 1).

### III. 3.2 Adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur la nanocage C<sub>24</sub>.

Afin d'obtenir les configurations les plus stables du N<sub>2</sub>O adsorbé sur la nanocage C<sub>24</sub>, la molécule de N<sub>2</sub>O a été placée au-dessus de la surface du fullerène C<sub>24</sub> avec plusieurs positions et différentes orientations. C'est-à-dire que la molécule de N<sub>2</sub>O a été placée sur la surface de la cage C<sub>24</sub> par son atome d'oxygène (orientation 1) ou d'azote (orientation 2). En plus des deux orientations précédentes, un troisième complexe (orientation 3) a également été testé, dans lequel la molécule N<sub>2</sub>O était positionnée parallèlement à la surface du fullerène C<sub>24</sub>. Lors d'optimisations complètes, les deux géométries les plus stables des complexes N<sub>2</sub>O-C<sub>24</sub>, A et B, ont été obtenues avec succès (voir la figure 2).



**Figure 2.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $C_{24}$  et la molécule  $N_2O$  (états A et B).

Comme le montre la figure 2, l'adsorption de la molécule  $N_2O$  sur la surface de la nanocage  $C_{24}$  a été réalisée sans dissociation et les valeurs calculées d' $E_{ads}$  sont respectivement de  $-2.8$  kcal  $mol^{-1}$  et  $-2.7$  kcal  $mol^{-1}$  dans les états A et B, suggérant une faible adsorption physique (physisorption). La distance entre l'atome O (N) de la molécule  $N_2O$  et la surface de la nanocage  $C_{24}$  s'est avérée être de 3.14 et 3.29 Å dans les états A et B, respectivement. Ces grandes distances confirment la faible interaction entre le  $N_2O$  et le fullerène  $C_{24}$ . L'analyse NBO montre que la charge transférée de la molécule  $N_2O$  au fullerène  $C_{24}$  pendant le processus d'adsorption

est très faible (0.017 et 0.006 |e| dans les états A et B, respectivement), confirmant que l'interaction entre les deux espèces est faible. Les résultats ci-dessus ont également été étayés par les calculs des isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) pour les deux complexes (Figure 2), qui indiquent qu'il n'y a pas d'accumulation significative de densité électronique entre la molécule de N<sub>2</sub>O et la surface de la nanocage C<sub>24</sub>, ainsi la molécule de N<sub>2</sub>O est physiquement adsorbée sur la surface du fullerène C<sub>24</sub>. La densité d'états (DOS) pour les deux configurations (A et B) a été calculée et les courbes obtenues sont illustrées sur la figure 2. Comme il a été montré sur cette figure, l'énergie de gap (E<sub>g</sub>) du fullerène C<sub>24</sub> après son interaction avec la molécule N<sub>2</sub>O reste presque inchangée (1.220 et 1.209 eV dans les complexes A et B, respectivement), ainsi la variation d'E<sub>g</sub> est inférieure à 1.5 %, suggérant que la nanocage C<sub>24</sub> pure est un nanomatériau insensible à la molécule N<sub>2</sub>O. Les moments dipolaires (μ<sub>0</sub>) des complexes N<sub>2</sub>O-C<sub>24</sub> (A et B) ont été légèrement augmentés après le processus d'adsorption, et les valeurs estimées sont respectivement de 0.18 et 0.16 D (tableau 2) dans les états A et B. Ce petit changement dans les propriétés électroniques du fullerène C<sub>24</sub> a été attribué à un faible transfert de charge entre le cluster et la molécule. La distance d'interaction, l'énergie de gap, le transfert de charge, le moment dipolaire et l'énergie d'adsorption des complexes (A et B) ont également été évalués par la méthode B3LYP-D<sub>3</sub>, et les valeurs calculées sont cohérentes avec celles obtenues à partir du niveau PBE-D<sub>3</sub>.

**Tableau 2.** La distance d'interaction (d), les énergies des orbitales HOMO et LUMO (E<sub>H</sub>, E<sub>L</sub>), l'énergie de gap (E<sub>g</sub>), le transfert de charge (q<sub>T</sub>), le moment dipolaire (μ<sub>0</sub>) et les énergies d'adsorption (E<sub>ads</sub>) pour les complexes formés à partir de l'interaction entre la molécule N<sub>2</sub>O et les clusters.

Complex	d	E <sub>H</sub>	E <sub>L</sub>	E <sub>g</sub>	q <sub>T</sub>	μ <sub>0</sub>	E <sub>ads</sub>
	(Å)	(eV)	(eV)	(eV)	(e)	(Debye)	kcal.mol <sup>-1</sup>
<b>C<sub>24</sub>-Complex</b>							
A	3.14 (3.10)*	-5.647	-4.426	1.220 (2.527)*	+0.017 (0.015)*	0.18 (0.06)*	-2.8 (-2.5)*
B	3.29 (3.50)	-5.659	-4.450	1.209 (2.517)	+0.006 (0.006)	0.16 (0.11)	-2.7 (-2.4)
<b>VC<sub>23</sub>-Complex</b>							
C	2.18 (2.23)	-4.777	-4.212	0.565 (2.027)	+0.180 (0.139)	5.51 (7.11)	-15.0 (-14.0)

**CHAPITRE III** | Adsorption associative et dissociative de la molécule N<sub>2</sub>O sur le fullerène C<sub>24</sub> dopé avec V, Mn, Ru, Pd et Rh : une enquête DFT

---

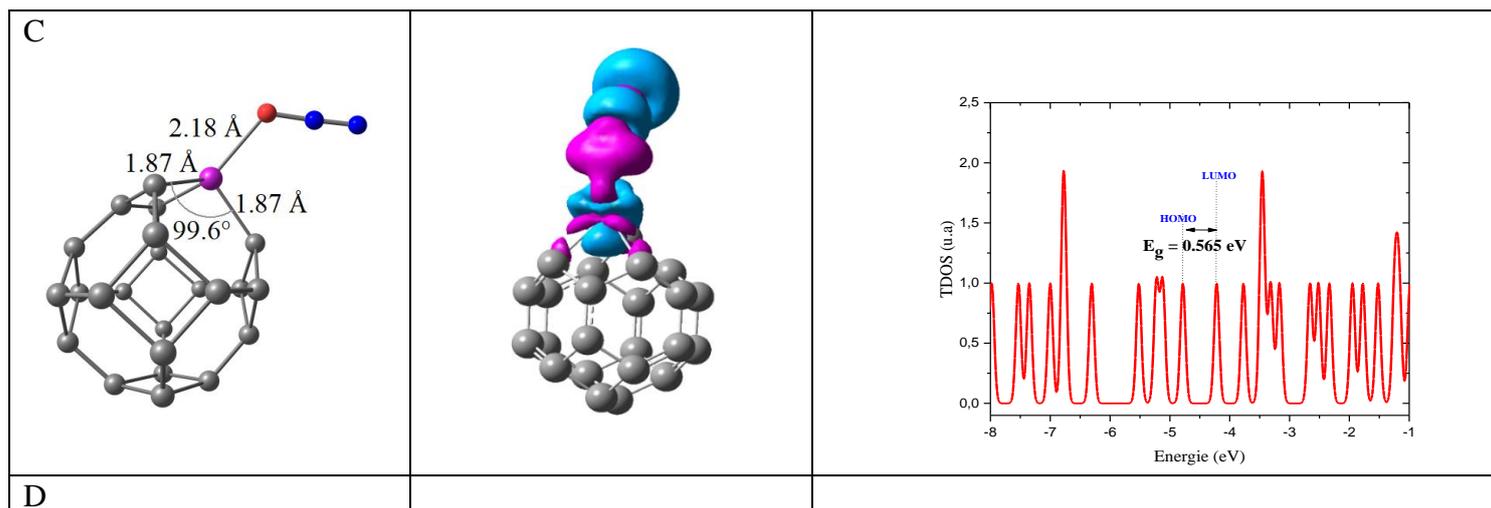
D	2.03 (2.13)	-4.899	-4.212	0.687 (2.048)	+0.136 (0.157)	3.88 (6.40)	-24.7 (-18.1)
E	1.60 (1.60)	-5.447	-4.725	0.722 (1.916)	-0.059 (-0.152)	2.68 (3.36)	-88.1 (-90.4)
MnC <sub>23</sub> -Complex							
F	2.31 (2.33)	-4.823	-4.122	0.701 (1.684)	+0.099 (0.089)	4.826 (5.19)	-9.8 (-10.7)
G	2.07 (2.19)	-4.740	-4.239	0.501 (1.569)	+0.092 (0.106)	4.86 (5.81)	-15.0 (-12.6)
H	1.59 (1.61)	-5.533	-4.869	0.664 (1.731)	-0.228 (-0.409)	2.83 (4.51)	-52.8 (-45.8)
RuC <sub>23</sub> -Complex							
I	2.50 (2.49)	-5.094	-4.151	0.943 (2.189)	+0.081 (0.081)	4.34 (4.34)	-8.4 (-9.5)
J	2.18 (2.22)	-5.072	-4.182	0.891 (2.116)	+0.084 (0.098)	4.38 (4.44)	-13.3 (-11.9)
K	1.75 (1.75)	-5.436	-4.694	0.742 (2.095)	-0.147 (-0.234)	2.34 (2.99)	-24.6 (-25.4)
PdC <sub>23</sub> -Complex							
L	2.62 (2.64)	-5.124	-4.267	0.857 (2.050)	+0.089 (0.057)	2.816 (2.54)	-6.9 (-7.5)
M	2.31 (2.43)	-5.056	-4.259	0.797 (1.970)	+0.098 (0.094)	3.413 (2.93)	-9.3 (-7.8)
P	1.81 (1.80)	-5.893	-5.094	0.799 (1.987)	-0.432 (-0.460)	4.959 (5.91)	-2.3 (0.3)
RhC <sub>23</sub> -Complex							
Q	2.59 (2.60)	-4.826	-3.967	0.860 (2.251)	+0.061 (0.058)	4.426 (4.53)	-6.5 (-7.0)
R	2.16 (2.23)	-4.786	-3.952	0.834 (2.205)	+0.098 (0.106)	4.680 (4.90)	-12.9 (-10.8)
S	1.87 (1.91)	-5.679	-4.809	0.870 (2.072)	-0.157 (-0.211)	2.876 (3.16)	-11.1 (-16.3)
AuC <sub>23</sub> -Complex							
T	2.70 (2.69)	-5.111	-4.542	0.569 (2.001)	+0.062 (0.055)	1.81 (2.05)	-6.8 (-7.9)
W	2.35 (2.37)	-5.069	-4.442	0.627 (2.003)	+0.079 (0.081)	2.86 (3.10)	-8.3 (-7.6)

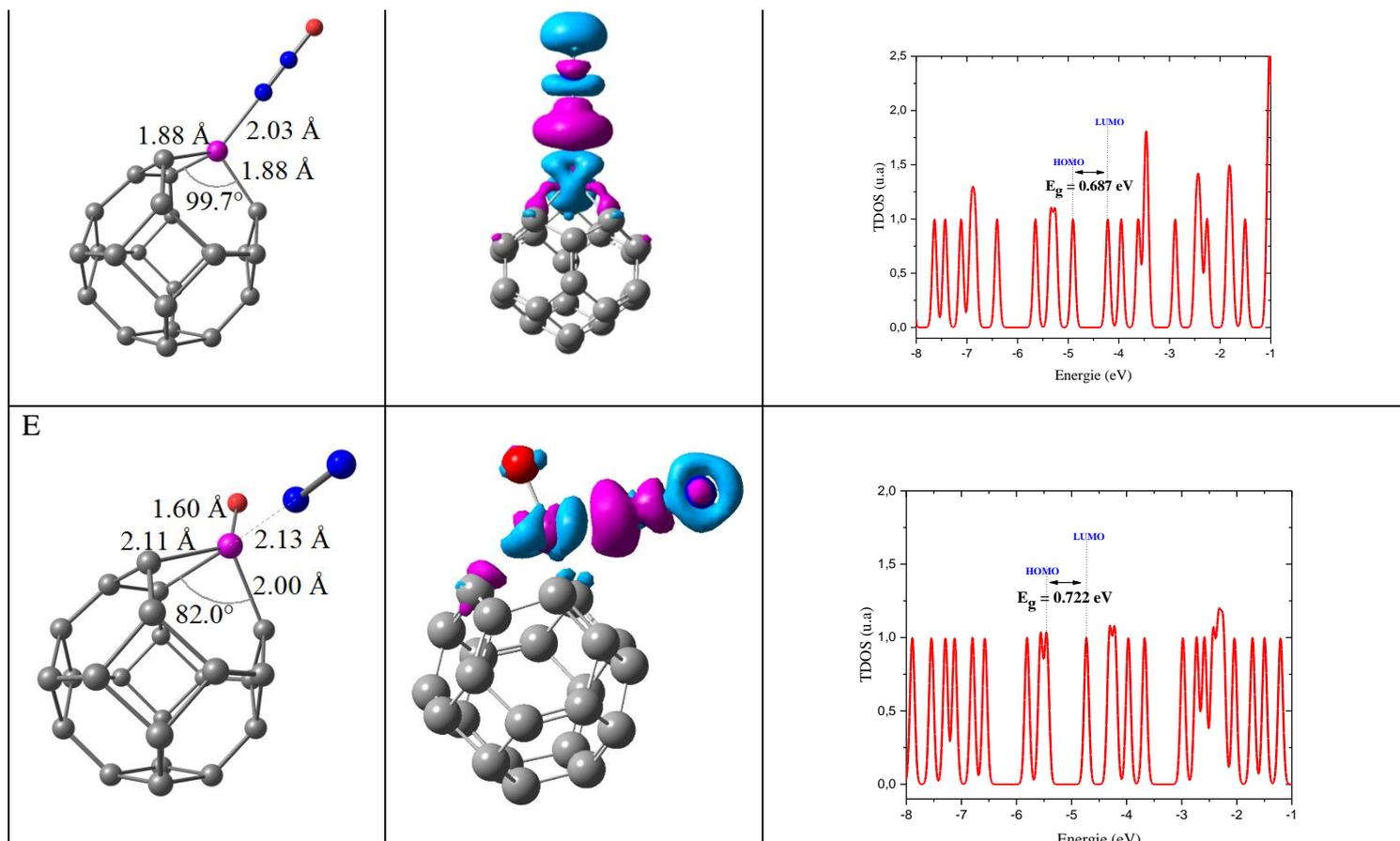
---

\* Les valeurs entre parenthèses sont obtenues pour les clusters avec la méthode B3LYP-D3.

### III. 3.3 Adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur le cluster VC<sub>23</sub>

Afin d'évaluer les propriétés d'adsorption du fullerène C<sub>24</sub> dopé au métal, nous avons étudié l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec la surface du cluster VC<sub>23</sub> en utilisant la méthode PBE-D<sub>3</sub>. Les calculs DFT démontrent que l'adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster VC<sub>23</sub> conduit à trois types de configurations (C, D et E). Les configurations d'adsorption les plus stables qui ont été obtenues après optimisations complètes sont présentées dans la figure 3. L'interaction de la molécule de N<sub>2</sub>O avec le site métallique du cluster VC<sub>23</sub> par son atome N conduit à un processus d'adsorption chimique (état D). Lorsque la molécule N<sub>2</sub>O a été adsorbée sur la surface VC<sub>23</sub> par son atome d'oxygène, la décomposition de la molécule N<sub>2</sub>O en \*O et N<sub>2</sub> peut se produire facilement sur l'atome de vanadium du cluster (configuration E). Dans ce cas, l'atome V dans le cluster a été considéré comme un site catalytique actif pour la dissociation du N<sub>2</sub>O. Ce résultat intéressant nous incite à étudier en détail le mécanisme réactionnel sur ce cluster, et à évaluer leurs performances catalytiques dans la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O (voir section 3.6). La densité d'états (DOS) et les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) des complexes formés au cours du processus d'adsorption ont été illustrées dans la figure 3.





**Figure 3.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster VC<sub>24</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O.

Les propriétés électroniques et d'adsorption de ces complexes ont également été calculées et répertoriées dans le tableau 2. Comme il a été illustré dans la figure 2, la distance de la liaison V-C n'a pas été modifiée dans les états C et D lors du processus d'adsorption. Alors qu'à l'état E, où la molécule N<sub>2</sub>O a été dissociée sur le site métallique du cluster pour former O<sub>ads</sub> et la molécule N<sub>2</sub>, la longueur de la liaison V-C a été fortement modifiée et sa valeur a été augmentée de 1.87 et 1.88 Å dans le cluster VC<sub>23</sub> isolé à 2.00 et 2.11 Å dans le complexe OVC<sub>23</sub>. L'angle de liaison C-M-C a été réduit de 99.4° dans le cluster VC<sub>23</sub> à 82.0° dans le complexe E, alors que sa valeur reste inchangée pour les autres complexes (C et D). En conclusion, l'adsorption moléculaire de N<sub>2</sub>O sur le cluster VC<sub>23</sub> provoque une légère modification de leurs paramètres structuraux, tandis que la dissociation de N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster provoque une modification significative des paramètres géométriques, qui est due à une forte interaction entre le cluster et la molécule. D'autre part, la distance de N-O dans la molécule N<sub>2</sub>O a été légèrement augmentée de 1.18 Å dans la molécule N<sub>2</sub>O isolée à 1.20 Å dans l'état C, alors que la distance

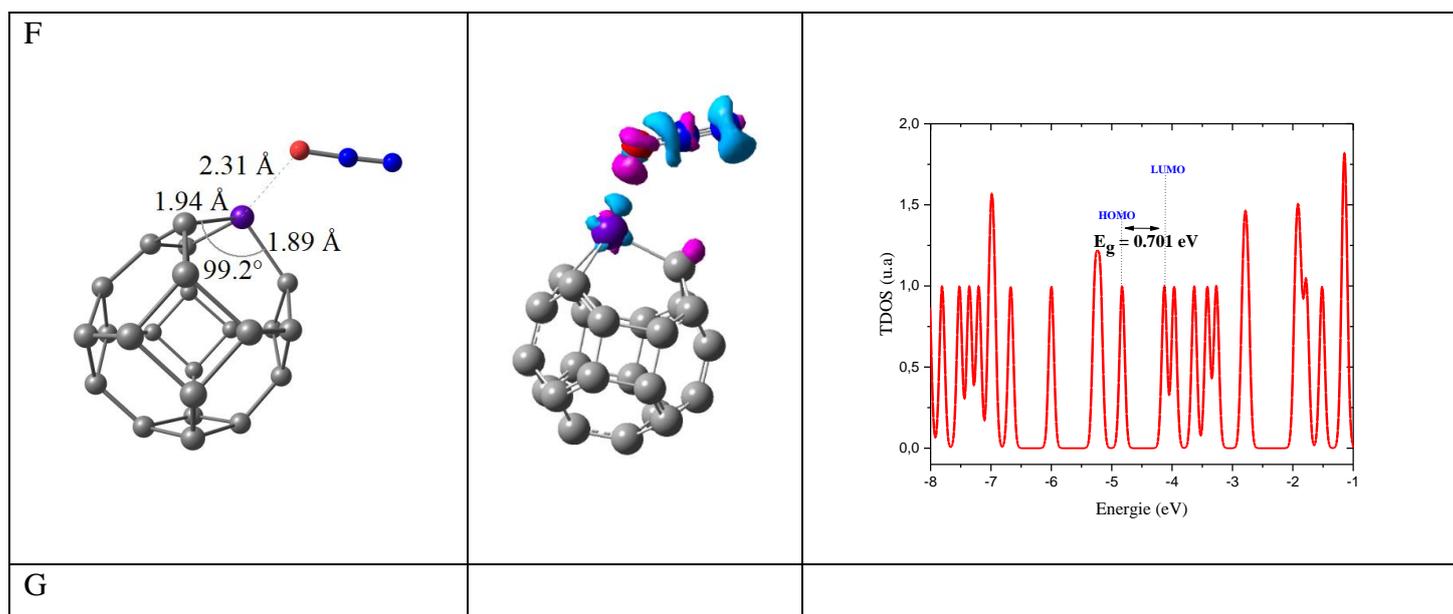
de la liaison N-O reste presque inchangée (1.17 Å) dans l'état D. Pour la configuration E, la molécule N<sub>2</sub>O se décompose en O<sub>ads</sub> et N<sub>2</sub>, et l'atome O libéré était fortement lié à l'atome V du cluster, produisant une excellente liaison chimique avec une longueur de liaison V-O de 1.60 Å. Les charges calculées sur les atomes V (+ 1.254 |e|) et O (- 1.254 |e|) dans le complexe E indiquent que la liaison V-O a un caractère ionique important. Les énergies d'adsorption calculées ( $E_{\text{ads}}$ ) sont de  $-15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $-24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  dans les états C et D, respectivement, suggérant un processus de chimisorption. Contrairement aux configurations ci-dessus, l' $E_{\text{ads}}$  calculée pour la décomposition de la molécule de N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster VC<sub>23</sub> ( $-88.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) s'est avérée bien supérieure aux valeurs obtenues pour les configurations C et D. Cette découverte suggère que le nanocluster VC<sub>23</sub> pourrait être utilisé comme nanocatalyseur efficace pour la réaction de décomposition de l'oxyde nitreux.

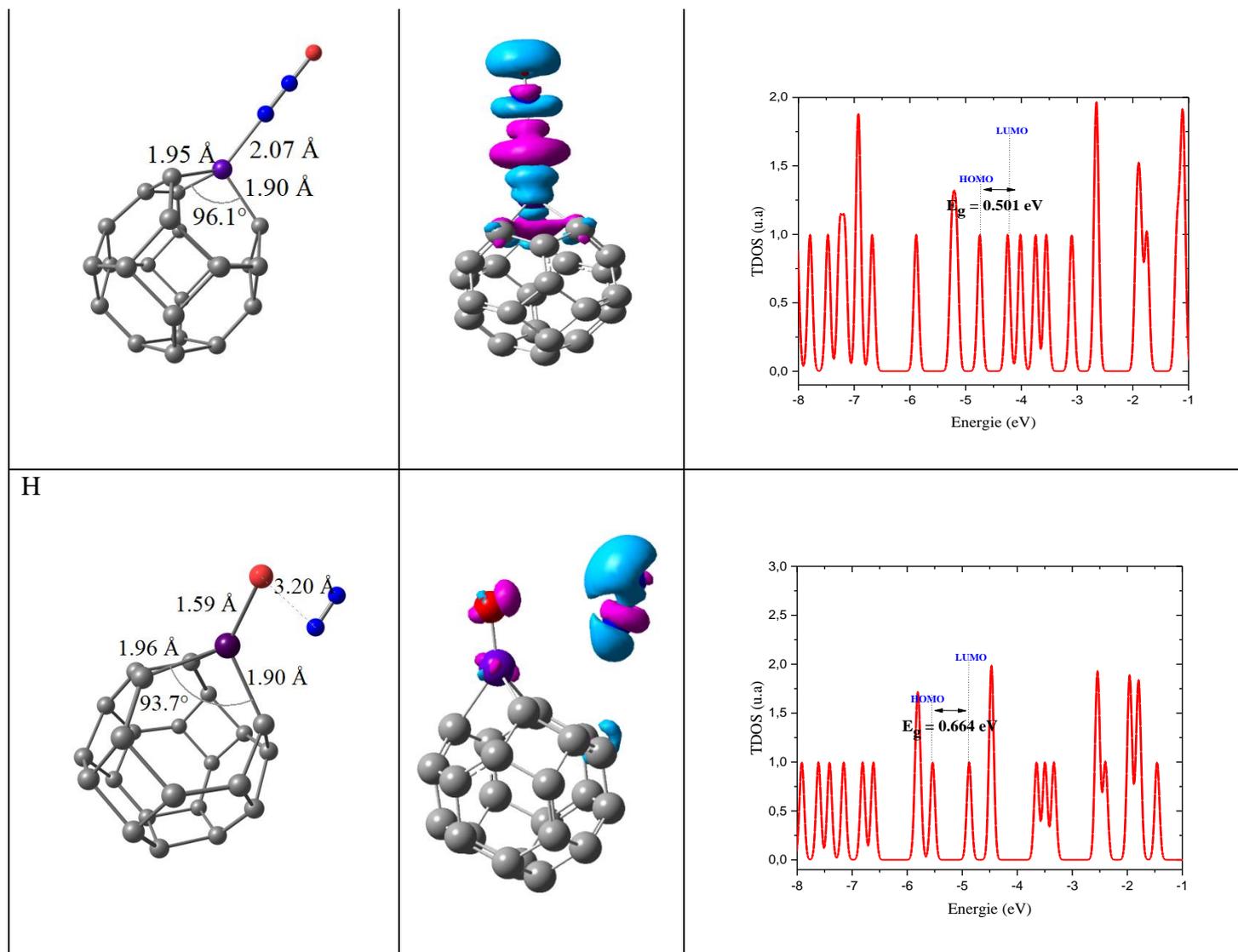
Sur la base de l'analyse NBO, les charges de 0.180 et 0.136 |e| sont transférés de la molécule N<sub>2</sub>O au cluster VC<sub>23</sub> dans les états C et D, respectivement. Alors que le transfert de charge (0.059 |e|) se produit du cluster à la molécule de N<sub>2</sub>O à l'état E. La nature de l'interaction entre le cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O dans les complexes formés peut être évaluée en calculant les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD). Les résultats obtenus pour les complexes C, D et E sont reportés sur la figure 3. Pour les complexes C et D, on observe une forte accumulation de densité électronique entre l'atome V du cluster et l'atome O (N) de la molécule N<sub>2</sub>O ce qui confirme une adsorption chimique (chimisorption) entre le N<sub>2</sub>O et la surface VC<sub>23</sub>. Lors de la dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O sur le site métallique du cluster, une accumulation considérable de densité électronique entre le carbone du cluster VC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub> a été obtenue (Figure 3), indiquant une faible adsorption chimique. La distance entre le cluster et la molécule N<sub>2</sub> n'est que de 2.13 Å. Ce type d'adsorption (chimisorption) a également été confirmé par la valeur calculée de l'énergie d'adsorption qui a été trouvée égale à  $-15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . L'énergie de gap et le moment dipolaire des complexes formés par l'interaction de ce cluster avec la molécule N<sub>2</sub>O ont également été calculés et les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 2. Les calculs avec la méthode PBE-D<sub>3</sub> révèlent que l'énergie de gap du cluster VC<sub>23</sub> a été largement augmenté lors de l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur sa surface. Par exemple, la variation d' $E_g$  après le processus d'adsorption à l'état D est d'environ 90 %. Ceci indique que le cluster VC<sub>23</sub> est très sensible à la présence de la molécule N<sub>2</sub>O à sa surface. En utilisant le niveau B3LYP-D<sub>3</sub>, les résultats montrent que l' $E_g$  a été légèrement augmenté de 1.897 eV dans le cluster VC<sub>23</sub> pure à 2.027 eV et 2.048 eV dans les états C et D, respectivement, tandis que la valeur d' $E_g$  reste presque inchangée (1.916 eV) dans l'état E. Et

suite à ce qui précède, ces valeurs sont supérieures à celles obtenues en utilisant la méthode PBE-D<sub>3</sub> (tableau 2). Cette augmentation d' $E_g$  reflète que les complexes formés sont plus stables que le cluster VC<sub>23</sub>. Les valeurs de  $\mu_0$  des complexes ont été augmentées de 3.366 Debye (VC<sub>23</sub>) à 5.510 (configuration C) et 3.880 Debye (configuration D), tandis que pour la configuration E, la valeur du moment dipolaire a été à peine réduite (2.680 Debye). Ce petit changement dans le  $\mu_0$  est dû au peu de transfert de charge qui se produit entre le cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O pendant le processus d'adsorption. Les calculs des propriétés électroniques et d'adsorption des complexes ci-dessus avec la méthode B3LYP-D<sub>3</sub> conduisent aux mêmes conclusions que ci-dessus.

### III. 3.4 Adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur le cluster MnC<sub>23</sub>

Avant l'optimisation des complexes MnC<sub>23</sub>-N<sub>2</sub>O, la molécule seule de N<sub>2</sub>O a été placée sur la surface du cluster MnC<sub>23</sub> dans plusieurs orientations afin d'obtenir les configurations d'adsorption les plus stables. Après les calculs DFT, trois configurations stables des complexes N<sub>2</sub>O-MnC<sub>23</sub>, appelées F, G et H, ont été prédites, et les géométries optimisées avec leurs paramètres structuraux sont présentées dans la figure 4.





**Figure 4.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster MnC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O (états F, G et H).

Cette interaction entre la molécule N<sub>2</sub>O et le cluster MnC<sub>23</sub> a été étudiée par la méthode PBE-D<sub>3</sub>. Les énergies des états HOMO et LUMO, l'énergie de gap, la charge sur N<sub>2</sub>O et le moment dipolaire des complexes F, G et H sont résumées dans le tableau 2. A titre de comparaison, les propriétés identiques de ces complexes ont également été calculées par le niveau B3LYP-D<sub>3</sub> et les résultats obtenus sont rapportés entre parenthèses dans le tableau ci-dessus. Comme précédemment, deux types d'adsorption ont été obtenus lors de l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster MnC<sub>23</sub>. Le premier type est une adsorption moléculaire (configurations F et G), où le N<sub>2</sub>O est adsorbé de manière associative sur la surface du cluster, tandis que le second type est une dissociation de la molécule de N<sub>2</sub>O (configuration H). Pour l'adsorption moléculaire, les distances d'interaction entre la molécule N<sub>2</sub>O et l'atome Mn du cluster MnC<sub>23</sub>

sont de 2.07 et 2.31 Å pour les configurations G et F, respectivement, qui sont légèrement supérieures aux valeurs obtenues pour les complexes C et D. Cette découverte indique que l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec le cluster MnC<sub>23</sub> est plus faible par rapport à celle observée entre le VC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O (états C et D). De plus, la longueur de la liaison Mn-C dans les complexes formés a été trouvée presque inchangée après le processus d'adsorption moléculaire (Figure 4). De plus, la distance de la liaison N-N dans la molécule N<sub>2</sub>O a été à peine réduite de 1.18 Å dans la molécule N<sub>2</sub>O isolée à 1.12 et 1.13 Å dans les états F et G, tandis que la longueur de la liaison N-O dans N<sub>2</sub>O a été légèrement augmentée dans les états F et G. Pour la configuration H, l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec l'atome Mn du cluster conduit facilement à la dissociation de la molécule en espèces O<sub>ads</sub> et N<sub>2</sub>. La liaison formée entre les atomes Mn et O dans le complexe H est égale à 1.59 Å. Les propriétés électroniques et d'adsorption des clusters après le processus d'adsorption ont été calculées et les résultats sont rapportés dans le tableau 2. Selon ce tableau, les énergies d'adsorption vont de -9.8 (état F) à -52.8 (état H) kcal mol<sup>-1</sup>, qui sont inférieures à celles obtenues pour les complexes C, D et E. Comme attendu, la dissociation du N<sub>2</sub>O sur le cluster présente la valeur d'E<sub>ads</sub> la plus élevée par rapport à celles obtenues pour les autres configurations étudiées. Les valeurs d'E<sub>ads</sub> obtenues suggèrent une faible chimisorption entre la molécule N<sub>2</sub>O et le cluster MnC<sub>23</sub> dans les états F et G, tandis que dans l'état H, une forte interaction entre les deux espèces a été clairement observée, ce qui conduit facilement à la dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O en O<sub>ads</sub> et N<sub>2</sub>. De plus, la valeur d'E<sub>ads</sub> à l'état H est inférieure à celle obtenue pour le complexe E, indiquant que la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O sur le cluster VC<sub>23</sub> s'est avérée plus exothermique que celle sur le cluster MnC<sub>23</sub>. Cela reflète que la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O pourrait se dérouler plus facilement à la surface du cluster MnC<sub>23</sub> que sur le cluster VC<sub>23</sub>. Par conséquent, le nanocluster MnC<sub>23</sub> pourrait également être utilisé comme nanocatalyseur prometteur pour la réaction de dissociation du N<sub>2</sub>O. Dans ce cas, l'atome de Mn joue un rôle majeur dans la réaction ci-dessus, où il agit comme un site catalytique actif pour faciliter l'adsorption et la dissociation de la molécule N<sub>2</sub>O. Ainsi, il a une grande activité catalytique intrinsèque par rapport à celle du reste des atomes du cluster.

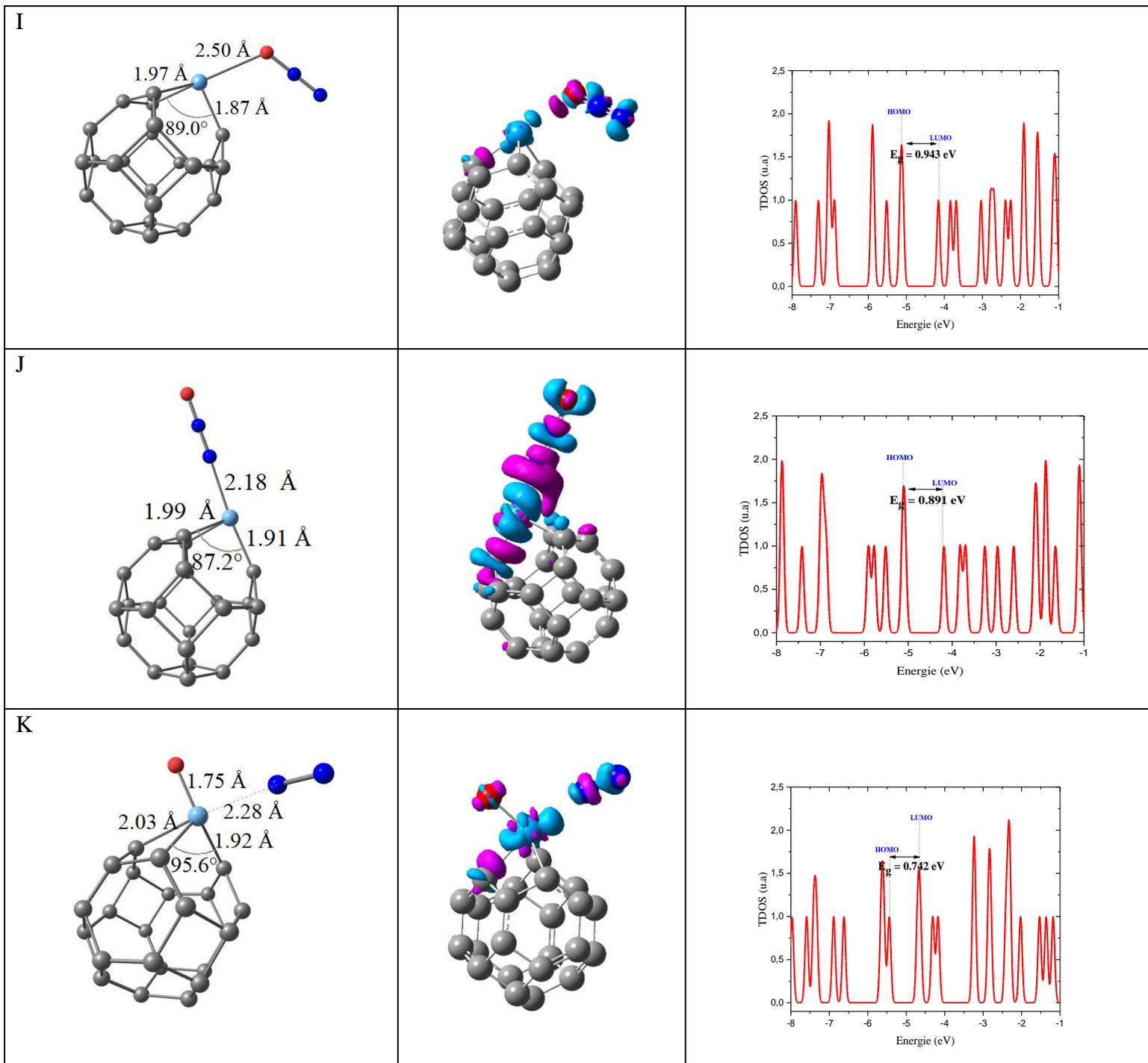
Sur la base de la densité d'état (DOS), les écarts d'énergie calculés sont de 0.701, 0.501 et 0.664 eV pour les complexes F, G et H, respectivement (Figure 4). En comparant les résultats par rapport à l'E<sub>g</sub> du cluster seul MnC<sub>23</sub> (0.719 eV), les variations des énergies de gap ( $\Delta E_g$ ) sont respectivement de 2.5 et 7.6 % dans les états F et H, indiquant une sensibilité électronique plus faible du nanocluster MnC<sub>23</sub> vis-à-vis la présence de la molécule N<sub>2</sub>O sur sa surface, tandis que

pour la configuration G, où l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster a été réalisée par son atome d'azote, le  $\Delta E_g$  est de 30.3 %, impliquant une grande sensibilité électronique de ce cluster à la molécule de N<sub>2</sub>O. En utilisant la méthode B3LYP-D<sub>3</sub>, le  $\Delta E_g$  des complexes étudiés s'est avéré inférieur à 5 % (tableau 2), ce qui implique que le nanocluster MnC<sub>23</sub> est insensible à la molécule N<sub>2</sub>O. Ce résultat indique que le nanocluster MnC<sub>23</sub> n'est pas un nanocluster approprié pour la détection de la molécule N<sub>2</sub>O, mais sa réactivité élevée peut en faire un nanocatalyseur efficace pour la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O. L'analyse NBO indique que les quantités de charge transférées de la molécule N<sub>2</sub>O au cluster MnC<sub>23</sub> sont de 0.099 et 0.092 |e| pour les configurations F et G, respectivement. Alors que, pour la configuration H, où la molécule N<sub>2</sub>O était dissociée sur le cluster MnC<sub>23</sub>, une charge considérable de 0.228 |e| a été transférée du cluster à la molécule. L'analyse des résultats obtenus ci-dessus indique clairement qu'il n'y a pas de corrélation entre les énergies de transfert de charge et d'adsorption. L'isosurface EDD du complexe G montre une accumulation substantielle de densité électronique autour de la liaison Mn-N qui est le résultat d'une forte adsorption chimique entre les deux espèces. Contrairement à la configuration G, une petite accumulation de densité électronique entre l'atome O du N<sub>2</sub>O et l'atome Mn du cluster a été observée dans la configuration F, indiquant une faible chimisorption. La dissociation du N<sub>2</sub>O sur la surface du cluster MnC<sub>23</sub> (état H) conduit à l'oxygène atomique adsorbé et à la molécule N<sub>2</sub>, et l'énergie d'adsorption de la molécule N<sub>2</sub> sur le cluster OMnC<sub>23</sub> n'est que de  $-3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (faible adsorption physique). Ce résultat a été confirmé par l'absence d'accumulation de densité électronique entre le cluster OMnC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub> (Figure 4). Les résultats montrent également que le moment dipolaire ( $\mu_0$ ) du cluster MnC<sub>23</sub> (2.784 D) a été légèrement augmenté lors de sa complexation avec la molécule N<sub>2</sub>O, et les valeurs calculées sont 4.826, 4.860 et 2.830 D pour les complexes F, G et H, respectivement. De plus, les calculs des propriétés de ces complexes en utilisant le niveau B3LYP-D<sub>3</sub> conduisent aux mêmes conclusions que ci-dessus (tableau 2).

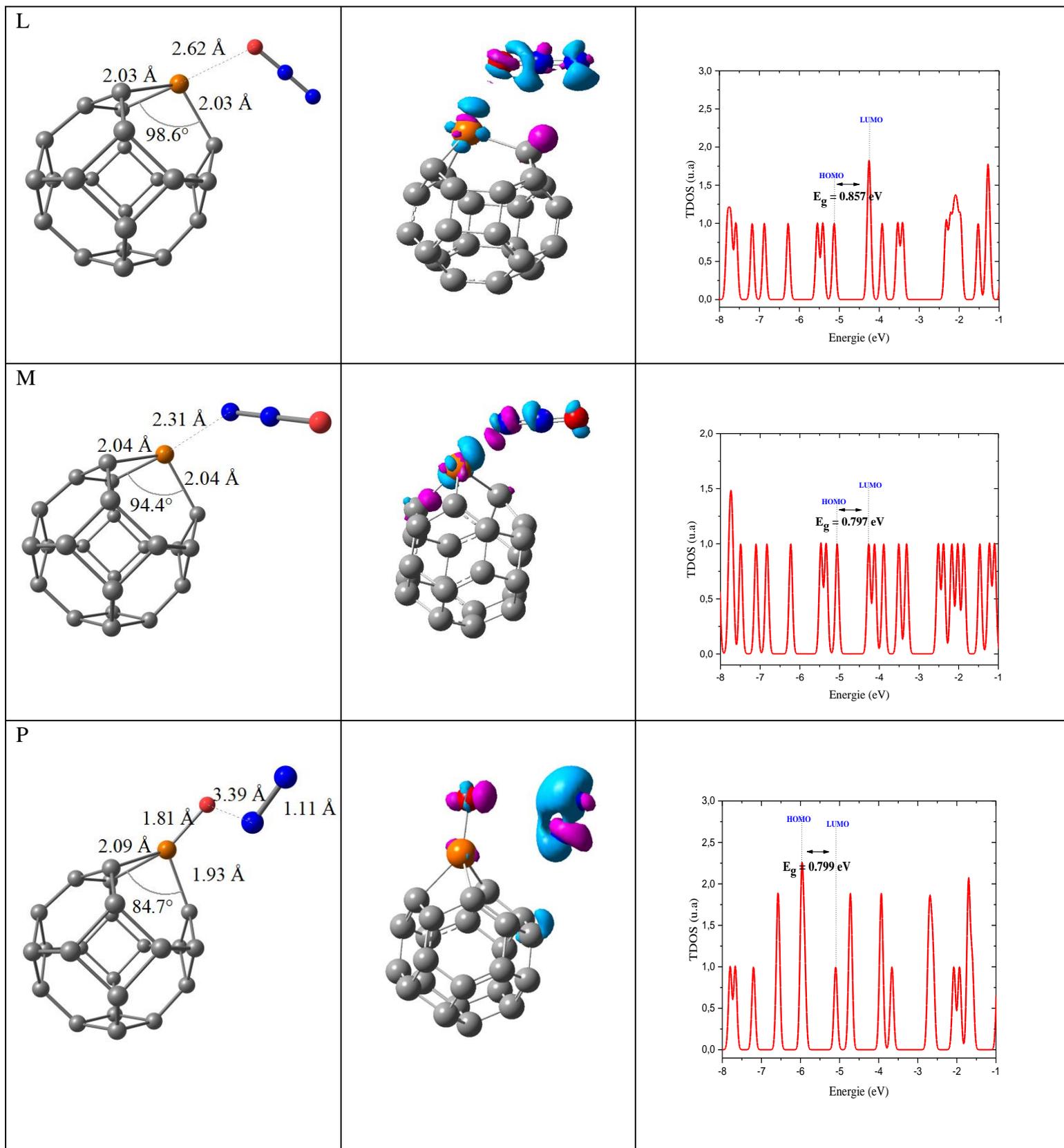
### **III. 3.5 Adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur les clusters C<sub>24</sub> dopés Ru, Pd, Au et Rh.**

Dans cette section, nous avons examiné l'adsorption de la molécule de N<sub>2</sub>O sur la surface des clusters C<sub>24</sub> dopés par Ru, Pd, Au et Rh de la même manière que ci-dessus. Lors des optimisations, trois configurations d'adsorption les plus stables pour chaque cluster ont été identifiées à l'exception du cluster AuC<sub>23</sub>, où son interaction avec la molécule N<sub>2</sub>O ne conduit qu'à deux complexes stables. Dans ce cas, la décomposition de la molécule de N<sub>2</sub>O sur le site

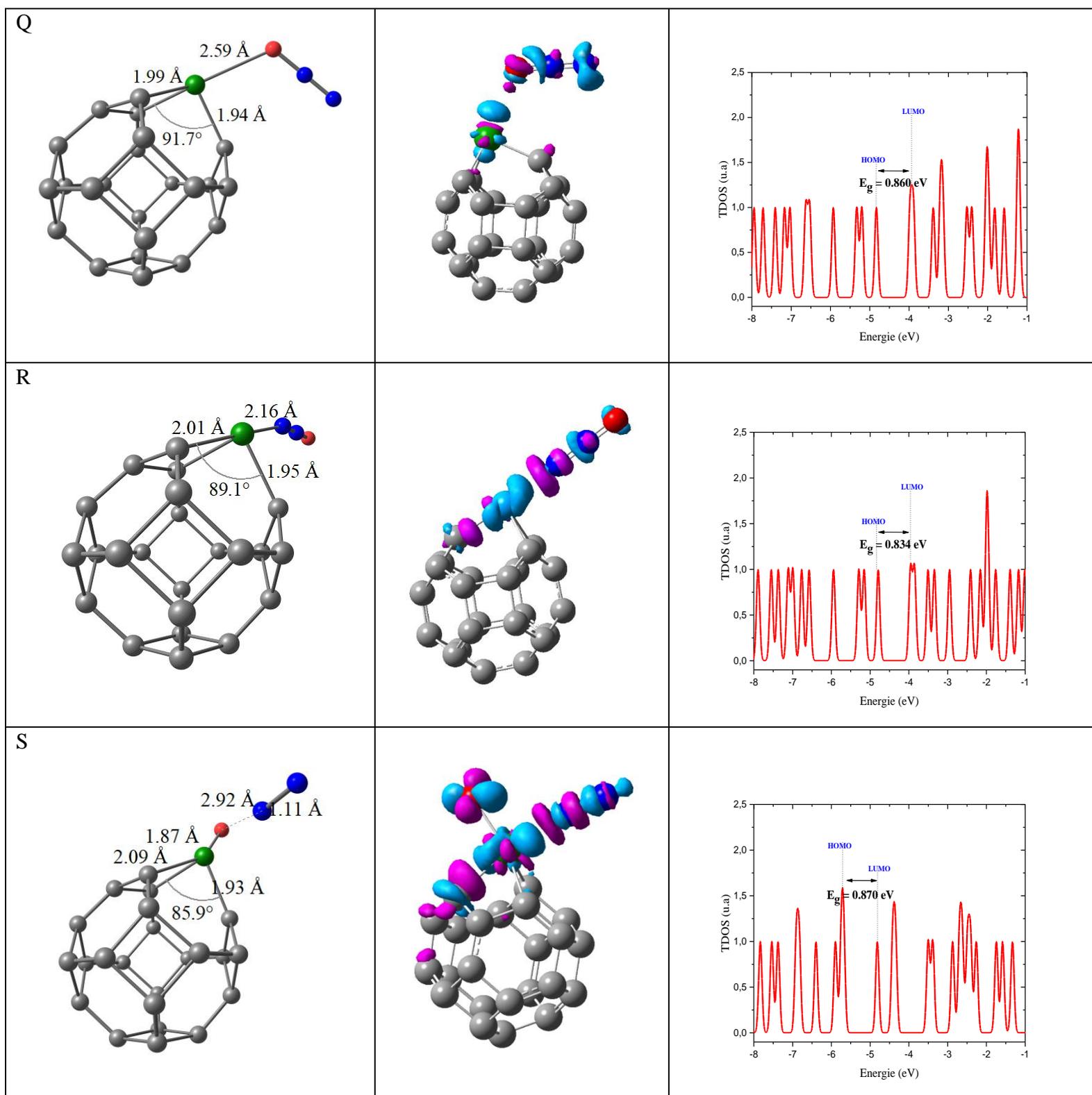
métallique du cluster  $AuC_{23}$  ne se produira pas, probablement en raison de la grande barrière d'énergie ( $E_a$ ) requise par la réaction de dissociation du  $N_2O$ . Toutes les géométries optimisées des complexes et leurs paramètres structuraux ont été présentés dans les figures 5-8.



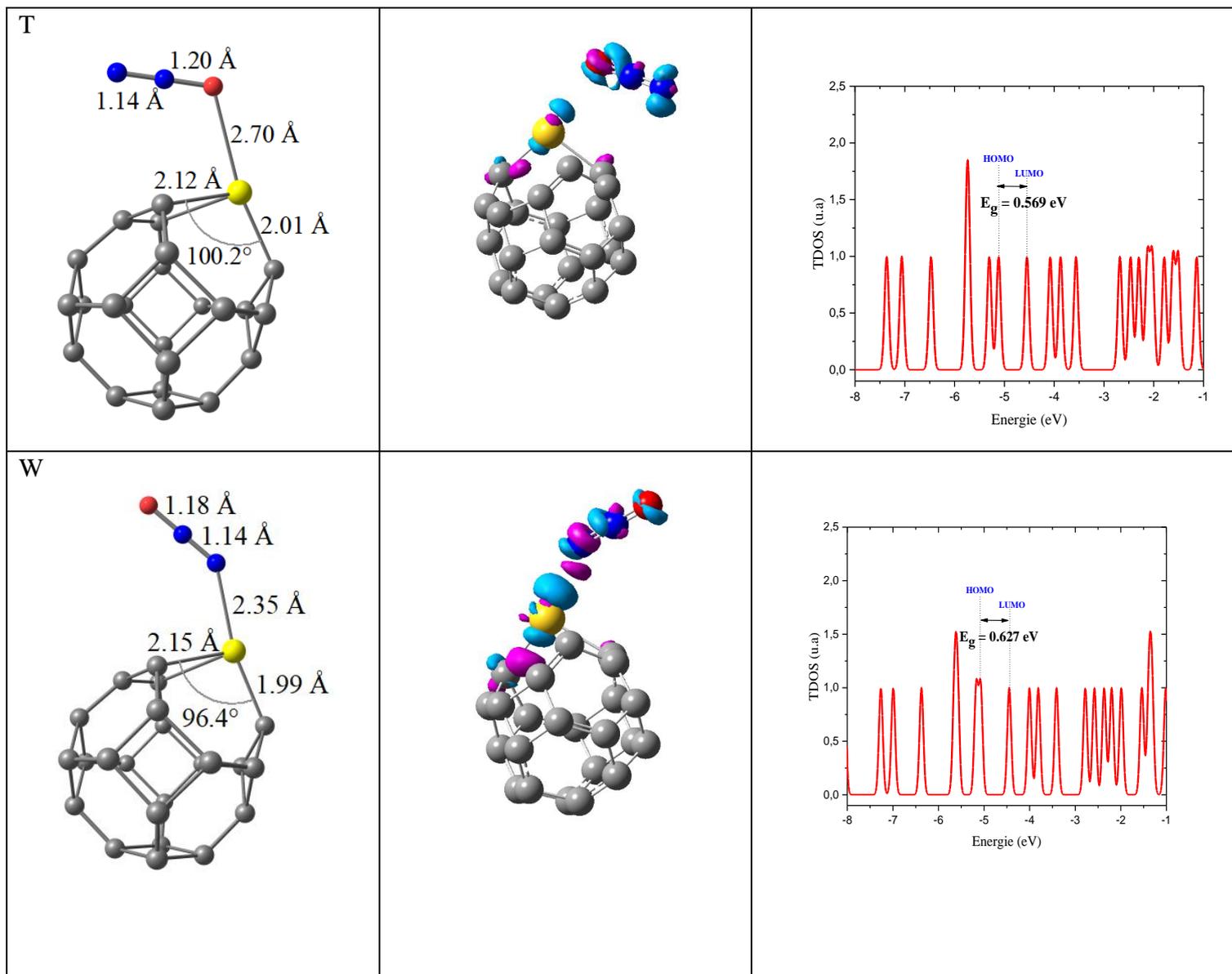
**Figure 5.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster  $RuC_{23}$  et la molécule  $N_2O$  (états I, J et K).



**Figure 6.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster PdC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O (états L, M et P).



**Figure 7.** Les configurations d'adsorption les plus stables, isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et densité d'états pour les complexes formés entre le cluster RhC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O (états Q, R et S).



**Figure 8.** Les configurations d'adsorption les plus stables, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) et la densité d'états pour les complexes formés entre le cluster AuC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub>O (états T et W).

Les énergies des états HOMO et LUMO, l'énergie de gap, le transfert de charge et le moment dipolaire des complexes ont également été calculés et répertoriés dans le tableau 2. La force d'interaction entre le cluster et la molécule N<sub>2</sub>O a été évaluée en calculant l'énergie d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ), et les valeurs obtenues sont rapportées dans le tableau ci-dessus. Pour les configurations I, L, Q et T, la molécule N<sub>2</sub>O était faiblement physisorbée sur les atomes Ru, Pd, Rh et Au des clusters par son atome d'oxygène avec des énergies d'adsorption de - 8.4, - 6.9, - 6.5 et - 6.8 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivement. Les distances d'interaction entre l'atome métallique des clusters et l'atome O de la molécule N<sub>2</sub>O sont respectivement de 2.50, 2.62, 2.59 et 2.70 Å dans les états

I, L, Q et T. L'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec les clusters RuC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub> par son atome d'azote (états J et R) a été identifiée comme une faible chimisorption avec des énergies d'adsorption de - 13.3 et - 12.9 kcal mol<sup>-1</sup> dans les états J et R, respectivement. Au contraire, l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur les clusters PdC<sub>23</sub> et AuC<sub>23</sub> par son atome d'azote est vue comme une adsorption physique (physisorption) avec des énergies d'adsorption qui varient de - 9.3 (état M) à - 8.3 (état W) kcal mol<sup>-1</sup>. Les longueurs calculées de la liaison M-N dans les complexes N<sub>2</sub>O-RuC<sub>23</sub> et N<sub>2</sub>O-RhC<sub>23</sub> sont respectivement de 2.18 et 2.16, inférieures à celles obtenues pour les complexes N<sub>2</sub>O-PdC<sub>23</sub> (2.31 Å) et N<sub>2</sub>O-AuC<sub>23</sub> (2.35 Å), confirmant que l'interaction entre la molécule N<sub>2</sub>O et le site métallique du cluster dans les configurations J et R est supérieure à celle obtenue dans les complexes M et W. Ainsi, on peut dire que l'interaction de la molécule N<sub>2</sub>O avec la surface du cluster par son atome d'azote est plus forte que celle par son atome d'oxygène. Ce résultat a été confirmé par les valeurs les plus élevées des énergies d'adsorption qui sont obtenues pour les complexes formés grâce à l'adsorption de N<sub>2</sub>O sur les clusters par son atome d'azote. De plus, les résultats révèlent que l'énergie d'adsorption augmente avec la diminution de la distance d'interaction entre le cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O. En d'autres termes, plus la longueur de la liaison entre le cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O est courte, plus l'énergie d'adsorption est importante. Les résultats indiquent également que l'interaction du N<sub>2</sub>O avec la surface des clusters RuC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub> et AuC<sub>23</sub> est moins importante que celle observée pour les clusters VC<sub>23</sub> et MnC<sub>23</sub>. Les configurations K, P et S ont été identifiées comme une décomposition de la molécule de N<sub>2</sub>O catalysée par les sites métalliques du cluster RuC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub>, respectivement, dans laquelle la molécule de N<sub>2</sub>O a été dissociée sur le site métallique pour former les espèces O\* et N<sub>2</sub>. Les énergies d'adsorption calculées sont respectivement de - 24.6, - 2.3 et - 11.1 kcal mol<sup>-1</sup> pour les états K, P et S. Après le processus de décomposition, la distance de la liaison M-O dans les clusters OMC<sub>23</sub> est de 1.75, 1.81 et 1.87 Å pour les états K, P et S, respectivement. L'analyse NBO révèle des charges importantes sur les atomes métalliques après la formation des complexes, reflétant la création d'une grande liaison chimique à caractère ionique entre les atomes de métal et d'oxygène. Les résultats montrent également que la longueur de la liaison M-C dans les complexes qui est partagée entre les anneaux carrés-hexagonaux a été légèrement augmentée après leur interaction avec la molécule N<sub>2</sub>O. Tandis que la liaison angulaire C-M-C dans les complexes était réduite. Il convient également de mentionner que les calculs DFT ont prouvé que la dissociation de la molécule de N<sub>2</sub>O sur le site métallique du cluster AuC<sub>23</sub> n'est pas possible en raison de la grande énergie d'activation requise par la réaction de décomposition du

N<sub>2</sub>O. Un résultat identique a été observé pour le cluster AuC<sub>19</sub>, dans lequel seule l'adsorption moléculaire a été obtenue lorsque la molécule N<sub>2</sub>O interagissait avec la surface du cluster [45].

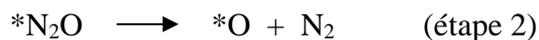
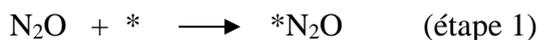
L'analyse NBO indique également que le transfert de charge pendant le processus de complexation a été effectué du N<sub>2</sub>O vers les clusters pour l'adsorption moléculaire, tandis que pour le processus de décomposition du N<sub>2</sub>O, la charge a été transférée des clusters vers la molécule de N<sub>2</sub>O. De plus, les quantités de charge transférées entre les deux espèces au cours du processus de dissociation sont supérieures à celles estimées pour l'adsorption moléculaire, ce qui implique que l'adsorption dissociative de la molécule de N<sub>2</sub>O sur ces clusters s'est avérée plus favorable que l'adsorption associative. En utilisant la fonctionnelle B3LYP-D<sub>3</sub>, les résultats montrent que la quantité de charge transférée entre la molécule N<sub>2</sub>O et les clusters lors du processus de complexation est très proche de celle calculée par la méthode PBE-D<sub>3</sub> (voir Tableau 2). Afin d'évaluer les différents types d'interactions dans les complexes formés au cours du processus d'adsorption, les isosurfaces de différence de densité électronique (EDD) ont été calculées et rapportées dans les figures 5-8. Comme on peut le voir sur la figure 5, où l'interaction entre les deux espèces est considérée comme une adsorption chimique faible (complexes J et R), l'accumulation de la densité électronique s'est trouvée fortement localisée entre la surface du cluster et la molécule de N<sub>2</sub>O. Alors que pour les complexes I, L, M, Q, T et W, où la molécule N<sub>2</sub>O était physisorbée sur les sites métalliques des clusters, une accumulation de faible densité électronique a été observée entre l'atome métallique des clusters et la molécule N<sub>2</sub>O. Pour le processus de dissociation de N<sub>2</sub>O, une accumulation appréciable de la densité électronique entre le cluster OMC<sub>23</sub> et la molécule N<sub>2</sub> a été remarquée à l'état R (Figure 7), suggérant une adsorption chimique, tandis que pour les configurations P et K, où l'accumulation de densité électronique entre les deux espèces s'est avérée négligeable (figures 5,6), l'interaction entre les deux espèces est considérée comme une faible adsorption physique. Ces résultats sont étayés par les valeurs des énergies d'adsorption ( $E_{\text{ads}}$ ) de la molécule N<sub>2</sub> sur les clusters OMC<sub>23</sub>, dans lesquelles les valeurs d' $E_{\text{ads}}$  obtenues sont respectivement de  $-7.5$  et  $-3.5$  kcal mol<sup>-1</sup> dans les états K et P, tandis que dans l'état R, la valeur calculée d' $E_{\text{ads}}$  est de  $-11.3$  kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est supérieur à ceux obtenus pour les complexes ci-dessus. Les énergies de gap des clusters PdC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub> ont été légèrement modifiées après leur interaction avec la molécule N<sub>2</sub>O. Pour le cluster AuC<sub>23</sub>, son  $E_g$  a été largement augmenté lors du processus d'adsorption, et le  $\Delta E_g$  calculé s'est avéré être de 53.4 et 69.0% pour les complexes T et W respectivement. Ces résultats indiquent que la stabilité des clusters étudiés reste pratiquement inchangée après leur complexation avec la molécule N<sub>2</sub>O, à l'exception du cluster AuC<sub>23</sub>, où sa stabilité a été

largement améliorée après le processus d'adsorption. En conclusion, lorsque le N<sub>2</sub>O est adsorbé à la surface des clusters, leurs écarts énergétiques ne sont pas affectés, sauf pour le cluster AuC<sub>23</sub>, où son E<sub>g</sub> a été fortement augmenté. Contrairement aux écarts d'énergie, les moments dipolaires des clusters sont fortement influencés par le processus d'adsorption et les valeurs calculées pour les complexes sont comprises entre 1.810 (complexe T) et 4.959 D (complexe P). Les propriétés électroniques et d'adsorption (E<sub>g</sub>, μ<sub>0</sub> et E<sub>ads</sub>) des complexes formés ont également été calculées à l'aide de la fonctionnelle B3LYP-D<sub>3</sub>, et les résultats obtenus correspondent bien à ceux prédits par la méthode PBE-D<sub>3</sub>, à l'exception des énergies de gap, où les valeurs estimées se révèlent supérieures à celles calculées par la méthode PBE-D<sub>3</sub> (tableau 2). Cette grande différence d'E<sub>g</sub> s'explique par la grande contribution de l'énergie d'échange Hartree-Fock (20 %) dans la fonctionnelle hybride-B3LYP qui tend à stabiliser l'état HOMO [46].

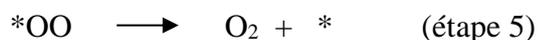
### III. 3.6 Performances catalytiques des clusters MC<sub>23</sub> dans la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O

Pour approfondir les performances catalytiques des clusters VC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub> et PdC<sub>23</sub> qui ont été identifiés comme des nanocatalyseurs efficaces capables de dissocier la molécule N<sub>2</sub>O en espèces N<sub>2</sub> et O<sub>ads</sub>, nous avons étudié le mécanisme de la décomposition du N<sub>2</sub>O en déterminant les structures des états de transition qui peuvent se manifester entre les réactifs et les produits. Le mécanisme de la décomposition du N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub> a été proposé comme suit [47-48] :

Processus 1 (La première dissociation N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub>)



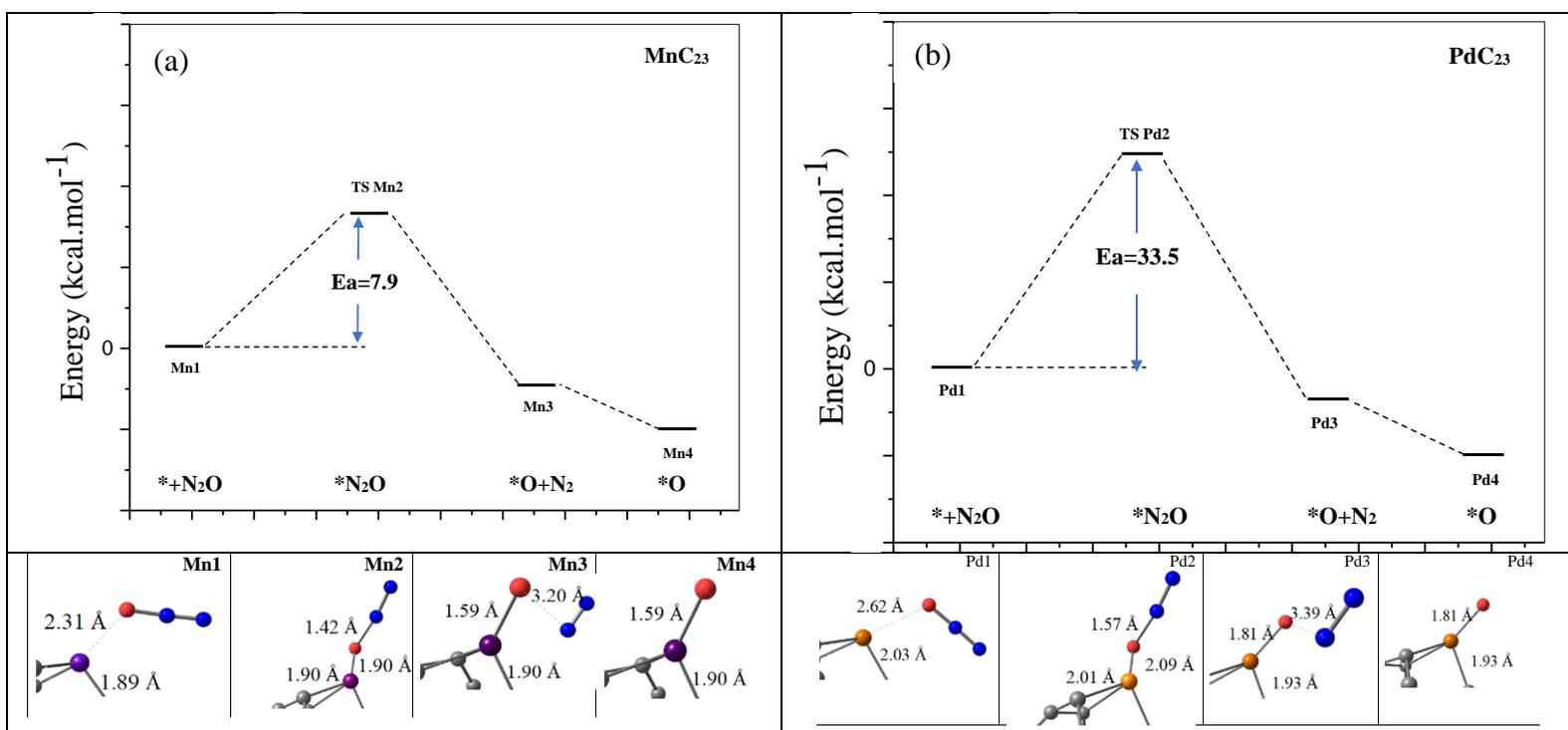
Processus 2 (La deuxième dissociation N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub>)

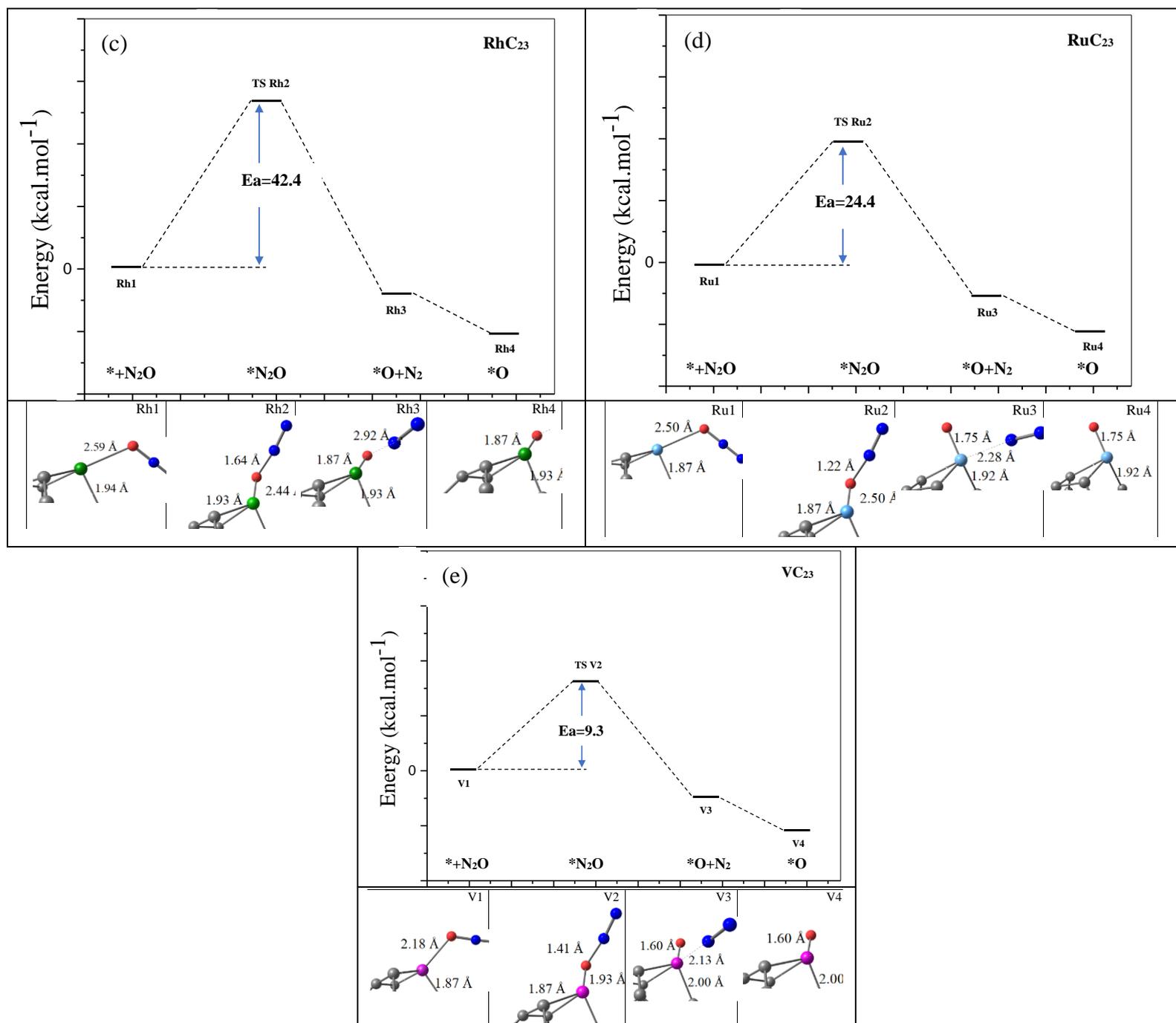


Où \* représente le site métallique dans les clusters MC<sub>23</sub>. Les étapes 2 (TS1) et 4 (TS2) représentent les états de transition de la décomposition du N<sub>2</sub>O dans les processus 1 et 2, respectivement. Les configurations optimisées des réactifs, des états de transition (TS) et des produits et leurs paramètres structuraux dans deux procédés (1 et 2) sont rapportés dans les figures 9 et 10.

### III. 3.6. 1 La première dissociation de N<sub>2</sub>O sur clusters MC<sub>23</sub>

Les résultats du calcul DFT de la courbe d'énergie et du modèle structurel du premier processus de dissociation du N<sub>2</sub>O sont représentés dans la figure 9 (a-e) et le tableau 3.





**Figure 9.** Diagrammes d'énergie potentielle pour la première décomposition de N<sub>2</sub>O dans le processus 1 sur les clusters MC<sub>23</sub> (M = V, Mn, Pd, Rh et Ru).

**Tableau 3.** Structural parameters of reactants and transition states (TS1) in the process 1

Cluster	Reactant			TS1 state		
	M-O (Å)	N-O (Å)	N-N-O (°)	M-O (Å)	N-O (Å)	N-N-O (°)
VC <sub>23</sub>	2.18	1.21	177.2	1.93	1.41	141.2
MnC <sub>23</sub>	2.31	1.21	179.3	1.90	1.42	137.2
RuC <sub>23</sub>	2.50	1.20	179.7	2.50	1.22	137.6
PdC <sub>23</sub>	2.62	1.20	179.8	2.09	1.57	137.5
RhC <sub>23</sub>	2.59	1.20	179.9	2.44	1.64	137.5

Dans un premier temps, la molécule N<sub>2</sub>O a été physiquement adsorbée sur le site métallique des clusters MC<sub>23</sub> (étape 1) avec des énergies d'adsorption variant de – 0.6 à – 5.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Dans ce cas, les faibles valeurs obtenues pour l'E<sub>ads</sub> suggèrent que le N<sub>2</sub>O peut être facilement adsorbé à la surface du catalyseur. Pour l'étape 2, la dissociation du N<sub>2</sub>O en \*O et N<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O → \*O + N<sub>2</sub>) qui se produit au niveau du site métallique du catalyseur a été considérée comme une étape de contrôle de vitesse pour le premier procédé. Dans cette étape, l'atome d'oxygène de la molécule de N<sub>2</sub>O reste fortement chimisorbé au site métallique des clusters, tandis que la molécule d'azote N<sub>2</sub> se désorbe facilement de la surface du catalyseur. Les valeurs des barrières énergétiques (TS1) sont estimées à 7.9, 9.3 et 24.4 kcal. Mol<sup>-1</sup> pour les clusters MnC<sub>23</sub>, VC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub>, respectivement. Tandis que les barrières énergétiques dans les clusters PdC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub> (33.5 et 42.4 kcal mol<sup>-1</sup>) se trouvent plus élevées que celles obtenues pour les clusters ci-dessus, indiquant que les deux clusters (PdC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub>) sont moins réactifs que les autres clusters. Une étude comparative entre les barrières énergétiques obtenues dans cette étude avec celles calculées pour les autres clusters qui sont employés comme nanocatalyseurs pour la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O tels que l'oxyde de magnésium (32 kcal mol<sup>-1</sup>), le graphène incrusté de manganèse (74 kcal mol<sup>-1</sup>) et le graphène dopé au sélénium (41 kcal mol<sup>-1</sup>) démontrent que l'activité catalytique des clusters VC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub> est supérieure à celle des catalyseurs mentionnés ci-dessus [49-51]. De plus, l'activité catalytique des clusters PdC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub> dans le premier procédé est proche de celle rapportée pour les catalyseurs MgO et Se/Gr. D'autres études théoriques montrent que les valeurs calculées d'E<sub>a</sub> de la réaction de dissociation du N<sub>2</sub>O en présence de graphène inclus dans Fe et Si comme catalyseurs sont respectivement de 8 et 12 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est presque similaire à nos résultats [52-53]. L'énergie de réaction pour la dissociation du N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub> est de l'ordre de – 0.9 à – 76.9 kcal mol<sup>-1</sup>, impliquant un processus exothermique.

Lorsque l'état d'adsorption (réactif) passe à l'état de transition (TS1), des changements dans les paramètres structuraux du complexe sont clairement observés (Figure 9 et Tableau 3). A titre d'exemple, de la configuration adsorbée (Pd1) à l'état de transition (TS1), les longueurs de liaison Pd-O et N1-O (Å) passent de 2.62 et 1.20 Å en structure adsorbée à 2.09 et 1.57 Å en état TS1. Pendant ce temps, l'angle de liaison N-N-O a été considérablement réduit de 179.8° dans l'état Pd1 à 137.5° dans l'état TS1. À peu près les mêmes résultats sont observés pour les autres clusters (voir Figure 9 et Tableau 3). Le produit de ce procédé 1 a été obtenu en désorbant la molécule N<sub>2</sub> de la surface du catalyseur, avec une énergie de désorption (E<sub>des</sub>) qui varie de 0.7 à 15.0 kcal mol<sup>-1</sup> (tableau 4).

**Tableau 4.** Adsorption and desorption energies in kcal.mol<sup>-1</sup>

Cluster	Process 1		Process 2	
	E <sub>des</sub> (N <sub>2</sub> )	E <sub>ads</sub> (N <sub>2</sub> O)	E <sub>des</sub> (N <sub>2</sub> )	E <sub>des</sub> (O <sub>2</sub> )
VC <sub>23</sub>	15.0	- 3.8	1.1	62.0
MnC <sub>23</sub>	3.2	- 3.2	0.2	47.7
RuC <sub>23</sub>	2.8	- 5.9	9.8	19.8
PdC <sub>23</sub>	1.6	- 4.3	0.4	10.0
RhC <sub>23</sub>	0.7	- 4.2	10.3	27.6

Par exemple, l'énergie de désorption de la molécule N<sub>2</sub> de la surface du cluster PdC<sub>23</sub> n'est que de 1.6 kcal mol<sup>-1</sup>. Les petites valeurs obtenues pour les énergies d'adsorption de la molécule N<sub>2</sub> suggèrent que la molécule quitte facilement la surface des clusters, ainsi le produit principal de la première dissociation de N<sub>2</sub>O est N<sub>2</sub>.

### III. 3.6.2. La deuxième dissociation de N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub>

Dans cette section, nous étudions la décomposition de la deuxième molécule de N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub>. Les structures des réactifs, des états de transition (TS2) et des produits et leurs paramètres structuraux dans le second procédé ont été optimisés et les résultats obtenus sont rapportés dans la figure 10 (a-e) et les tableaux 4 et 5.

**Tableau 5.** L'énergie d'activation (E<sub>a</sub>) et l'énergie de réaction (E<sub>R</sub>) de la décomposition du N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub> (M=V, Mn, Ru, Pd et Rh) dans les processus 1 et 2.

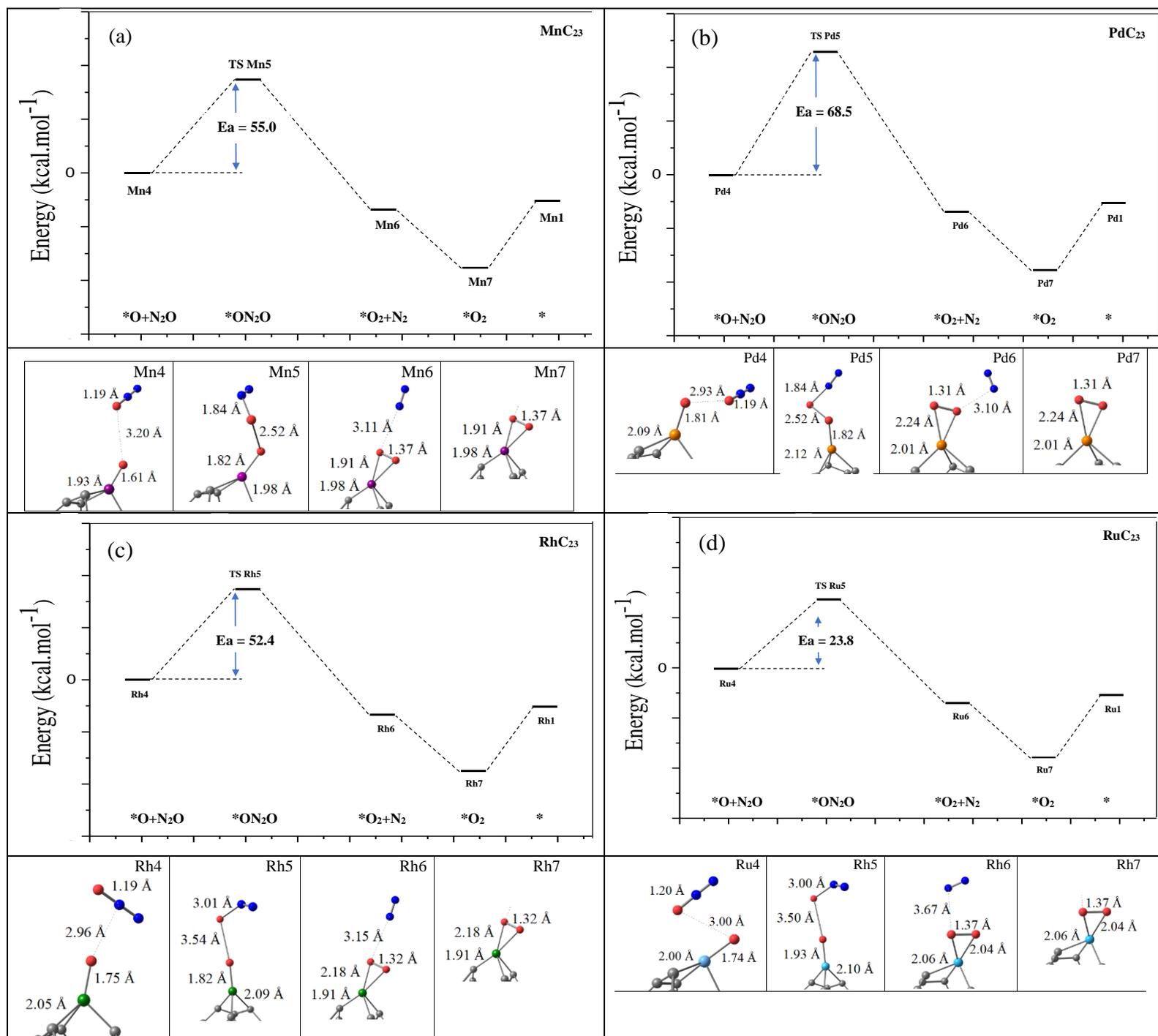
Cluster	Process 1		Process 2	
	E <sub>a</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>R</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	E <sub>R</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )
VC <sub>23</sub>	9.3	- 76.9	55.3	- 4.7
MnC <sub>23</sub>	7.9	- 49.9	55.0	-10.5
RuC <sub>23</sub>	24.4	- 24.6	23.8	- 2.4
PdC <sub>23</sub>	33.5	- 0.9	68.5	- 21.9
RhC <sub>23</sub>	42.4	- 11.7	52.4	- 21.1

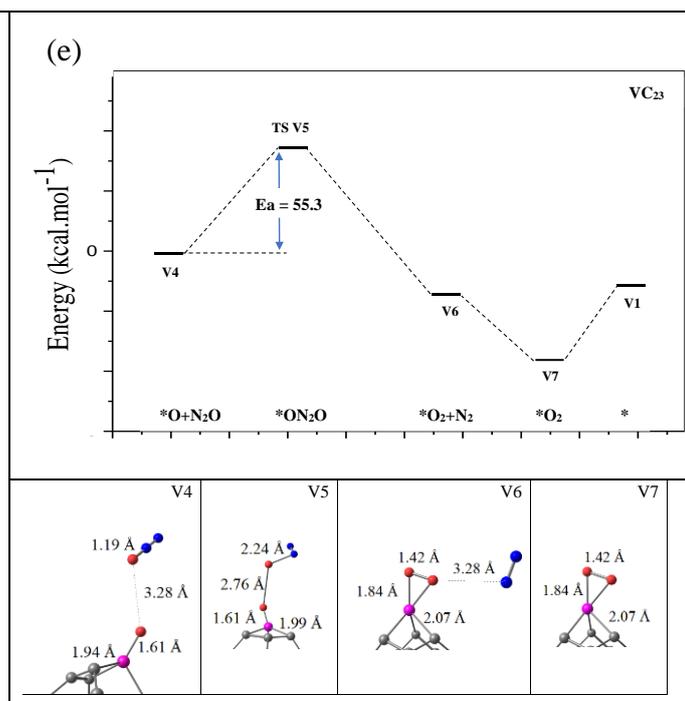
D'après le tableau 5, le second procédé est exothermique avec des énergies de réaction (E<sub>R</sub>) qui varient de - 2.4 à - 21.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Premièrement, la deuxième molécule de N<sub>2</sub>O a été physiquement adsorbée à la surface des clusters MC<sub>23</sub>O avec une énergie d'adsorption d'environ - 4.3, - 3.2, - 3.8, - 5.9 et - 4.2 kcal mol<sup>-1</sup> dans PdC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub>, VC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub>, respectivement (tableau 4). Les barrières énergétiques (TS2) se situent entre 23.8 et 68.5 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est inférieur à celui calculé pour le catalyseur Mn/graphène (73.8 kcal mol<sup>-1</sup>) [50]. La barrière énergétique de la décomposition du N<sub>2</sub>O en présence du catalyseur Cu-ZSM-5 a été trouvée à 63.9 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est proche des valeurs obtenues dans notre étude pour les clusters PdC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et VC<sub>23</sub> [54]. La plus petite E<sub>a</sub> a été observé pour le cluster RuC<sub>23</sub> (23.8 kcal mol<sup>-1</sup>), indiquant que l'étape de dissociation du N<sub>2</sub>O se produit facilement sur la surface du cluster RuC<sub>23</sub>. Ce résultat implique également que le cluster RuC<sub>23</sub> a une activité catalytique élevée dans la dissociation du N<sub>2</sub>O en comparaison avec les autres clusters étudiés.

**Tableau 6.** Paramètres structuraux des réactifs et états de transition (TS2) dans le procédé 2.

Cluster	Reactant			TS2 state		
	O-O (Å)	N-O (Å)	N-N-O (°)	O-O (Å)	N-O (Å)	N-N-O (°)
VC <sub>23</sub>	3.28	1.19	179.9	2.76	2.24	120.4
MnC <sub>23</sub>	3.20	1.19	179.8	2.52	1.84	125.6
RuC <sub>23</sub>	3.00	1.20	179.3	1.99	3.00	135.7
PdC <sub>23</sub>	2.93	1.19	178.9	2.52	1.84	136.0
RhC <sub>23</sub>	3.15	1.19	179.6	2.83	3.01	135.9

**CHAPITRE III** | Adsorption associative et dissociative de la molécule  $N_2O$  sur le fullerène  $C_{24}$  dopé avec V, Mn, Ru, Pd et Rh : une enquête DFT





**Figure 10.** Diagrammes d'énergie potentielle pour la deuxième décomposition de N<sub>2</sub>O dans le processus 2 sur les clusters MC<sub>23</sub> (M = V, Mn, Pd, Rh et Ru).

Comme il a été montré sur la figure 10 et le tableau 5, les structures des états de transition (TS2) sont complètement modifiées par rapport à celles obtenues pour les réactifs. Par exemple, dans MnC<sub>23</sub>, la distance entre les deux atomes d'oxygène à l'état adsorbé (Mn4) a été fortement réduite (de 3.20 à l'état Mn4 à 2.52 Å à l'état TS2) afin de former une liaison chimique (O-O). Alors que la liaison N-O dans la molécule N<sub>2</sub>O a été dissociée après son interaction avec la surface du cluster, la nouvelle distance entre les atomes N et O a donc été augmentée de 1.19 à l'état Mn4 à 1.84 Å à l'état TS2. L'angle de liaison N-N-O a été réduit de 179.8° à l'état Mn4 à 125.6° à l'état TS2. Contrairement à la liaison N-O mentionnée ci-dessus, une légère augmentation a été observée pour la liaison M-O à l'état TS2. Un comportement similaire a été observé pour les autres complexes. Les principaux produits du 2<sup>ème</sup> procédé sont les molécules N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>. La molécule N<sub>2</sub> est facilement désorbée de la surface du catalyseur avec une énergie de désorption inférieure à 10.5 kcal mol<sup>-1</sup> (tableau 4). Les calculs DFT montrent également que les énergies de désorption du O<sub>2</sub> sont respectivement de 10.0, 47.7, 19.8 et 27.6 kcal mol<sup>-1</sup> dans les clusters PdC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub>, qui sont inférieures aux valeurs obtenues pour les énergies d'activation (TS2). Selon les découvertes ci-dessus, l'étape 4 (\*ON<sub>2</sub>O → \*OO + N<sub>2</sub>) a été considérée comme l'étape déterminante de la vitesse. Contrairement aux résultats obtenus précédemment, l'énergie de désorption nécessaire pour que l'O<sub>2</sub> quitte la surface du cluster VC<sub>23</sub>

est d'environ 62.0 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est un peu supérieur à la barrière énergétique (55.3 kcal mol<sup>-1</sup>), d'où la désorption de l'O<sub>2</sub> de la surface du catalyseur est considérée comme l'étape limitante de la vitesse. Ainsi, la présence d'oxygène à la surface du catalyseur VC<sub>23</sub> inhibe les sites métalliques actifs et réduit donc sensiblement son activité catalytique. D'autre part, la faible énergie de désorption de l'O<sub>2</sub> dans les clusters PdC<sub>23</sub>, RuC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et RhC<sub>23</sub> a facilité la sortie rapide de l'O<sub>2</sub> adsorbé de la surface du catalyseur, permettant ainsi la régénération des sites métalliques actifs des clusters. Sur la base de l'analyse ci-dessus, les clusters PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub> ont présenté une activité catalytique élevée et pourraient donc être utilisés comme nanocatalyseurs efficaces pour la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O.

### III.4. Conclusions

La stabilité et les propriétés électroniques des clusters C<sub>24</sub> et MC<sub>23</sub> (M = V, Mn, Ru, Pd, Rh et Au) et leurs interactions avec la molécule N<sub>2</sub>O ont été étudiées à l'aide des calculs PBE corrigés en dispersion (PBE-D<sub>3</sub>). A titre de comparaison, les propriétés électroniques et d'adsorption des clusters ci-dessus ont également été évaluées en utilisant la fonctionnelle B3LYP-D<sub>3</sub>. Lorsqu'un atome de carbone du fullerène C<sub>24</sub> a été remplacé par un atome de métal de transition, la réactivité du C<sub>24</sub> a été considérablement améliorée et l'atome de métal dans les nanoclusters peut être considéré comme le site d'adsorption le plus favorable pour les molécules riches en électrons. Les résultats montrent que la molécule de N<sub>2</sub>O peut être adsorbée physiquement ou chimiquement à la surface des clusters. De plus, la molécule N<sub>2</sub>O peut se décomposer au niveau du site métallique du cluster pour former des espèces \*O et N<sub>2</sub>. Dans ce cas, l'atome d'oxygène libéré par la molécule N<sub>2</sub>O a été fortement chimisorbé sur l'atome métallique du cluster en formant une liaison chimique (M-O). Dans le cas de l'adsorption associative, la molécule N<sub>2</sub>O a été fortement adsorbée à la surface des clusters MC<sub>23</sub> par son atome d'azote avec des énergies d'adsorption qui varient de - 12.9 (état R) à - 24.7 (état D) kcal mol<sup>-1</sup>, indiquant un processus de chimisorption. Tandis que l'adsorption de la molécule N<sub>2</sub>O sur les clusters MC<sub>23</sub> à partir de son atome d'oxygène a été considérée comme une adsorption physique avec des E<sub>ads</sub> inférieures à - 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Pour l'adsorption du N<sub>2</sub>O sur les sites métalliques des clusters, qui conduisent à sa dissociation (\*N<sub>2</sub>O → \*O + N<sub>2</sub>), les énergies d'adsorption calculées sont respectivement de - 88.1, - 52.8, - 24.6, - 2.3 et - 11.1 kcal mol<sup>-1</sup> dans les configurations E, H, K, P et S. Le mécanisme de la réaction de décomposition du N<sub>2</sub>O à la surface des clusters MC<sub>23</sub> a également été étudié afin d'évaluer les performances catalytiques des nanocatalyseurs. Les résultats montrent que les énergies d'activation dans le premier procédé sont de l'ordre de 7.9 à 42.4 kcal

mol<sup>-1</sup>, et les valeurs des énergies de réaction varient de - 0.9 à - 76.9 kcal mol<sup>-1</sup>, indiquant que la réaction est exothermique. Dans le deuxième processus, les barrières énergétiques sont d'environ 55.0, 52.4, 68.5, 55.3 et 23.8 kcal mol<sup>-1</sup> dans les clusters MnC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub>, VC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub>, respectivement. Ce processus est également exothermique. De plus, la plus petite E<sub>a</sub> a été prédite dans le cluster de RuC<sub>23</sub>, suggérant une activité catalytique élevée par rapport à celle calculée pour les autres clusters. Les calculs DFT montrent également que l'étape de dissociation du N<sub>2</sub>O est considérée comme l'étape déterminante de la vitesse dans les clusters MnC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, PdC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub>. Alors que dans le cluster VC<sub>23</sub>, la désorption d'O<sub>2</sub> de la surface nécessite une énergie de désorption de 62.2 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est un peu supérieur à la barrière énergétique (55.3 kcal mol<sup>-1</sup>), ce qui implique que l'étape de désorption d'O<sub>2</sub> est considérée comme l'étape de limitation de débit. La plus petite E<sub>des</sub> (O<sub>2</sub>) dans les clusters PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub> suggère que l'O<sub>2</sub> chimisorbé après la deuxième dissociation de N<sub>2</sub>O quitte facilement la surface des clusters, donc la régénération des sites métalliques des clusters est possible. Cette découverte indique que les clusters PdC<sub>23</sub>, RhC<sub>23</sub>, MnC<sub>23</sub> et RuC<sub>23</sub> ont une activité catalytique élevée, ils pourraient donc être utilisés comme nanocatalyseurs efficaces pour la réaction de décomposition de la molécule N<sub>2</sub>O.

## Références

- [1] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijin, K. Schoffel, J. A. Moulijn, Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: where do we stand today? *Appl. Catal. B* 44, 117-151 (2003).
- [2] J. C. Kramlich, W. P. Linak, Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems. *Prog. Energy. Combust. Sci.* 20, 149-202 (1994).
- [3] C. G. Takoudis, L. D. Schmidt, Kinetics of N<sub>2</sub>O decomposition on polycrystalline Platinum. *J. Catal.* 80, 274-279 (1983).
- [4] S. P. Ramnani, S. Sabharwal, J. V. Kumar, K. H. P.Reddy, K. S. Rama Rao, P. S. Sai Prasad, Advantage of radiolysis over impregnation method for the synthesis of SiO<sub>2</sub> supported nano-Ag catalyst for direct decomposition of N<sub>2</sub>O. *Catal. Comm.* 9, 756-761 (2008).
- [5] X. Wei, X-F. Yang, A-Q. Wang, L. Li, X-Y. Liu, T. Zhang, C-Y. Mou, and J. Li, Bimetallic Au-Pd alloy catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition: effects of surface structures on catalytic activity. *J. Phys. Chem. C* 116, 6222-6232 (2012).
- [6] E. Pachatouridou, E. Papista, A. Delimitis, M.A. Vasiliades, A.M. Efstathiou, M.D. Amiridis, O.S. Alexeev, D. Bloom, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, E. Iliopoulou, N<sub>2</sub>O decomposition over ceria-promoted Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The role of ceria. *Appl. Catal. B* 187, 259-268 (2016).
- [7] S. A. Carabineiro, F. B. Fernandes, A. M. Ramos, J. S.Vital, I. F. Silva, Vanadium as a catalyst for NO and CO<sub>2</sub> reaction with activated carbon. *Catal. Today.* 57, 305-312 (2000).
- [8] M. Zabilskiy, P. Djinovic, B. Erjavec, G. Drazic, A. Pintar, Small CuO clusters on CeO<sub>2</sub> nanospheres as active species for catalytic N<sub>2</sub>O decomposition. *Appl. Catal. B* 163, 113-122 (2015).
- [9] H. J. Li, L. Zheng, Z. T. Zhao, X. F. Xu, Effect of preparation parameters on the catalytic performance of hydrothermally synthesized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the decomposition of N<sub>2</sub>O. *J. Fuel. Chem. Technol.* 46, 717-724 (2018).
- [10] G. Sadovska, E. Tabor, P. Sazam, M. Lhotka, M. Bernauer, Z. Sobalik, High temperature performance and stability of Fe-FER catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition. *Catal. Commun.* 89, 133-137 (2017).
- [11] Z. Dou, M. Feng, X. F. Xu, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Au/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts. *J. Fuel. Chem. Technol.* 41, 1234-1240 (2013).
- [12] B. M.Abu-Zied, S. M.Bawaked, S. A.Kosa, T. T.Ali, W. Schwieger, F. M.Aqlan, Effects of Nd-, Pr-, Tb- and Y-doping on the structural, textural, electrical and N<sub>2</sub>O decomposition activity of mesoporous NiO nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 419, 399-408 (2017).

- [13] V. G. Komvokis, G. E. Marnellos, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, Effect of pretreatment and regeneration conditions of Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition and/or reduction in O<sub>2</sub>-rich atmospheres and in the presence of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. *Appl. Catal. B* 89, 627-634 (2009).
- [14] H. Zhu, Y. Li, X. Zheng, In-situ DRIFTS study of CeO<sub>2</sub> supported Rh catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. *Appl. Catal. A* 571, 89-95 (2019).
- [15] M. Santiago, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, N. López, J. P. Ramírez, Mechanistic analysis of direct N<sub>2</sub>O decomposition and reduction with H<sub>2</sub> or NH<sub>3</sub> over RuO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B* 110, 33-39 (2011).
- [16] M. Piumetti, M. Hussain, D. Fino, N. Russo, Mesoporous silica supported Rh catalysts for high concentration N<sub>2</sub>O decomposition. *Appl. Catal. B* 165, 158-168 (2015).
- [17] Z. Chromcakova, L. Obalova, F. Kovanda, D. Legut, A. Titov, M. Ritz, D. Fridrichova, S. Michalik, P. Kustrowski, K. Jirato, Effect of precursor synthesis on catalytic activity of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in N<sub>2</sub>O decomposition. *Catal. Today*. 257, 18-25 (2015).
- [18] L. Xue, C. Zhang, H. He, Y. Teraoka, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over CeO<sub>2</sub> promoted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst. *Appl. Catal. B* 75, 167-174 (2007).
- [19] R.S. da Cruz, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, Co-ZSM-5 catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. *Appl. Catal.* 18, 223-231 (1998).
- [20] M. Konkol, M. Kondracka, P. Kowalik, W. Prochniak, K. Michalska, A. Schwedt, C. Merkens, U. Englert, Decomposition of the mixed-metal coordination polymer. A preparation route of the active Ag/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the de N<sub>2</sub>O process. *Appl. Catal. B* 190, 85-92 (2016).
- [21] V. Boissel, S. Tahir, C. A. Koh, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over monolithic supported noble metal-transition metal oxides. *Appl. Catal. B* 64, 234-242 (2006).
- [22] K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyagi, S-I. Ito, K. Kunimori, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over supported Rh catalysts: effects of supports and Rh dispersion. *Catal. Today*. 45, 129-134 (1998).
- [23] S. Kawi, S.Y. Liu, S.-C. Shen, Catalytic decomposition and reduction of N<sub>2</sub>O on Ru/MCM-41 catalyst. *Catal. Today*. 68, 237-244 (2001).
- [24] T. Yamashita, A. Vannice, N<sub>2</sub>O Decomposition over Manganese Oxides. *J. Catal.* 161, 254-262 (1996).
- [25] V. G. Komvokis, M. Marti, A. Delimitis, I. A. Vasalos, K. S. Triantafyllidis, Catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over highly active supported Ru nanoparticles ( $\leq 3$  nm) prepared by chemical reduction with ethylene glycol. *Appl. Catal. B* 103, 62-71 (2011).

- [26] P. L. Rodríguez-Kessler, A. R. Rodríguez-Domínguez, N<sub>2</sub>O dissociation on small Rh clusters : A density functional study. *Comput. Mater. Sci.* 97, 32-35 (2015).
- [27] B-Z. Sun, W-K. Chen, X. Wang, C-H. Lu, A density functional theory study on the adsorption and dissociation of N<sub>2</sub>O on Cu<sub>2</sub>O (1 1 1) surface. *Appl. Surf. Sci.* 253, 7501-7505 (2007).
- [28] M. T. Baei, Si-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage as an Adsorbent for Dissociation of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> Molecule. *Hetero. Chem.* 24, 476-481 (2013).
- [29] Z. Lv, H. Mo, C. Chen, X. Ji, K. Xu, L. Miao, J. Jiang, The effective adsorption and decomposition of N<sub>2</sub>O on Al-decorated graphene oxide under electric field. *RSC. Advances.* 24, 1-25 (2015).
- [30] R. Gholizadeh, Y-X. Yu, Y. Wang, N<sub>2</sub>O adsorption and decomposition over ZnO (0001) doped graphene: Density functional theory calculations. *Appl. Surf. Sci.* 420, 944-953 (2017).
- [31] B. Zhang, G. He, Y. Shan, H. He, Experimental and DFT study of the adsorption of N<sub>2</sub>O on transition ion-exchanged ZSM-5. *Catal. Today.* 327, 177-181 (2019).
- [32] B. Modak, K. Srinivasu, S. K. Ghosh, Exploring metal decorated porphyrin-like porous fullerene as catalyst for oxygen reduction reaction: A DFT study. *Int. J. Hydrogen. Energy.* 42, 2278-2287 (2017).
- [33] Y. Panahi, M. M. Sadeghi, Application of metallofullerene towards adsorption of mustard gas: a detailed DFT study. *J. Inorg. Organom. Polym. Mater.* 29, 1383-1389 (2019).
- [34] Y. Zhang, X. Cheng, Hydrogen storage property of alkali and alkaline-earth metal atoms decorated C<sub>24</sub> fullerene : A DFT study. *Chem. Phys.* 505, 26-33 (2018).
- [35] M. J. Frisch, G.W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford (2013).

- [36] P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* 82, 270–283 (1985).
- [37] P. J. Hay, W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.* 82, 299-310 (1985).
- [38] R. B. J. S. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* 72, 650-654 (1980).
- [39] A. Soltani, M. B. Java, M. T. Baei, Z. Azmoodeh, Adsorption of chemical warfare agents over C<sub>24</sub> fullerene: Effects of decoration of cobalt. *J. Alloys. Compound.* 735, 2148-2161 (2018).
- [40] E. Tazikeh-Lemeski, A. Soltani, M.T. Baei, M. Bezi Javan, S. Moazen Rad, Theoretical study on pure doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerenes as thiophene sensor, *Adsorption.* 24, 585-593 (2018).
- [41] T. Koopmans, Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms, *Physica* 1, 104-113 (1934).
- [42] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92, 508-517 (1990).
- [43] B. Delley, From molecules to solids with the DMol<sup>3</sup> approach, *J. Chem. Phys.* 113, 7756-7764 (2000).
- [44] M. T. Baei, Benzene adsorption on C<sub>24</sub>, Si@C<sub>24</sub>, Si-doped C<sub>24</sub> and C<sub>20</sub> fullerenes, *Russian. J. Phys. Chem. A* 91, 2530-2538 (2017).
- [45] M. Dardare, A. Boudjahem, M. Boulbazine, Adsorption of the NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> molecules over the C<sub>20</sub> and MC<sub>19</sub> (M = Ru, Ir and Au) clusters: A DFT approach, *Surf. Interfaces.* 24, 101114 (2021).
- [46] M. Boulbazine, A. Boudjahem, S. Chaguetmi, A. Karaman, Stability and electronic properties of Rh-doped ruthenium clusters and their interaction with NH<sub>3</sub> molecule, *Mol. Phys.* 118, e1643511 (2020).
- [47] X. Gao, Y. Li, J. Chen, X. Yang, Z. Zhang, Z. Chang, Y. Li, First-principles study of N<sub>2</sub>O decomposition on (001) facet of perovskite LaBO<sub>3</sub> (B = Mn, Co and Ni), *Mol. Catal.* 510, 111713 (2021).
- [48] A. Y. Wang, Y.L. Wang, E.D. Walter, R.K. Kukkadapu, Y.L. Gao, G.Z. Lu, R.S. Weber, Y. Wang, C.H.F. Peden, F. Gao, Catalytic N<sub>2</sub>O decomposition and reduction by NH<sub>3</sub> over Fe/Beta and Fe/SSZ-13 catalysts, *J. Catal.* 358, 199-210 (2018).

- [49] W. Piskorz, Z. Zasada, P. Stelmachowski, O. Diwald, A. Kotarba, Z. Sojka, Computational and experimental investigations into N<sub>2</sub>O decomposition over MgO nanocrystals from thorough molecular mechanism to ab initio micro-kinetics, *J. Phys. Chem. C* 115, 22451-22460 (2011).
- [50] E.H. Song, J.M. Yan, J.S. Lian, Q. Jiang, External electric field catalyzed N<sub>2</sub>O decomposition on Mn-embedded graphene, *J. Phys. Chem. C* 116, 20342-20348 (2012).
- [51] R. Gholizadeh, Y.X. Yu, N<sub>2</sub>O + CO reaction over Si- and Se-doped graphenes: an ab initio DFT study, *Appl. Surf. Sci.* 357, 1187-1195 (2015).
- [52] S. Wannakao, T. Nongnual, P. Khongpracha, T. Maihom, J. Limtrakul, Reaction mechanisms for CO catalytic oxidation by N<sub>2</sub>O on Fe-embedded graphene *J. Phys. Chem. C* 116, 16992-16998 (2012).
- [53] M. Vakili, R. Gholizadeh, A. Ghadi, E. Salmasi, M. Sinnokrot, Computational investigation of N<sub>2</sub>O adsorption and dissociation on the silicon-embedded graphene catalyst: A density functional theory, *J. Mol. Graph. Model.* 101, 107752 (2020).
- [54] X. Liu, Z. Yang, Y. LI, F. Zhang, Theoretical study of N<sub>2</sub>O decomposition mechanism over binuclear Cu-ZSM-5 zeolites, *J. Mol. Catal. A* 396, 181-187 (2015).

---

# Conclusion générale

---

# *Conclusion générale*

Les clusters métalliques jouent un rôle important dans le raccordement des différentes disciplines, surtout la chimie moléculaire, la physique de l'état solide, la chimie des surfaces et la catalyse. En particulier, les fullerènes sont un sujet de recherche intéressant, à cause de leur intérêt industriel et technologique, et aussi de leur impact sur l'environnement dans notre vie quotidienne. Le développement de nouveaux nanocatalyseurs, et de nouvelles technologies pour leur préparation et leur mise en œuvre déjà passe par une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques des nanoclusters. Pour mieux comprendre ces propriétés physico-chimiques des nanoclusters  $MC_{19}$  ( $M = Au$  et  $Ir$ ) et  $MC_{23}$  ( $M = Mn, V$  et  $Pd$ ), nous avons étudié théoriquement la stabilité, les propriétés électroniques et catalytiques de ces clusters en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les propriétés optiques des nanoclusters  $C_{19}M$  ont été aussi étudiées par la même méthode.

Les principaux résultats de ce travail de recherche se présentent comme suit :

- Lorsqu'un atome de carbone de fullerène  $C_{20}$  a été substitué par un atome de métal ( $Ru$ ,  $Ir$  ou  $Au$ ), la stabilité relative des clusters  $RuC_{19}$  et  $AuC_{19}$  a été nettement améliorée, tandis que pour le cluster  $IrC_{19}$ , sa stabilité a diminué et son activité a été fortement améliorée par rapport à celle de la nanocage  $C_{20}$ .
- Le cluster  $IrC_{19}$  pourrait être un candidat prometteur pour être un nanocatalyseur actif et efficace pour la décomposition de la réaction de  $N_2O$ .
- Le cluster  $AuC_{19}$  peut être employé comme nanocapteur efficace pour la détection des molécules  $N_2O$ ,  $NO_2$  et  $NH_3$ .
- L'effet des solvants sur les propriétés électroniques et d'adsorption des complexes a également été évalué, et les résultats prédits révèlent que les complexes sont stables en phase liquide
- L'adsorption de la molécule  $N_2O$  sur la surface des clusters  $MC_{23}$  peut être réalisée de manière associative ou dissociative.

## Conclusion générale

---

- Le mécanisme de la réaction de décomposition du  $N_2O$  à la surface des clusters  $MC_{23}$  a également été étudié afin d'évaluer les performances catalytiques des nanocatalyseurs.
- La plus petite  $E_{des}(O_2)$  dans les clusters  $PdC_{23}$ ,  $RhC_{23}$ ,  $MnC_{23}$  et  $RuC_{23}$  suggère que l' $O_2$  chimisorbé après la deuxième dissociation de  $N_2O$  quitte facilement la surface des clusters, donc la régénération des sites métalliques des clusters est possible.
- Les clusters  $PdC_{23}$ ,  $RhC_{23}$ ,  $MnC_{23}$  et  $RuC_{23}$  ont une activité catalytique élevée, ils pourraient donc être utilisés comme nanocatalyseurs efficaces pour la réaction de décomposition de la molécule  $N_2O$ .