Encapsulation du fer dans les fullerenes Stabilité et comparaison des structures

Rapport de stage

Maitre de stage : Chris EWELS Co-encadrant : Jeremy RIO Directeur du laboratoire : Guy OUVRARD Responsable de la formation : Jean-Luc DUVAIL







Remerciments

Je remercie avec beaucoup de plaisir Chris Ewels qui m'a proposé ce sujet de stage de modélisation. Ces deux mois de découvertes, d'approfondissements et de discussions scientifiques ont été vraiment enrichissants et ce grâce à sa patience envers son stagiaire et sa bonne humeur. Je me souviendrai des tasses de thé devant le tableau à m'expliquer comment fonctionne AIMPRO.

Je remercie Jean-Luc Duvail, responsable de la formation, pour son investissement dans la réussite de ses étudiants.

Je remercie Guy Ouvrard, directeur de l'IMN de m'avoir permis d'effectuer mon stage de M1 dans ce laboratoire.

Je tiens également à remercier Jérémy Rio, thésard de Chris, qui a pris le temps de répondre à mes questions et qui m'a fait profiter de son expérience d'ancien étudiant-stagiaire. Je le remercie également pour m'avoir fait découvrir le quotidien des doctorants de l'IMN dans un cadre moins formel.

Une pensée va également à mes trois compères de belote et camarades de promo', Adrien, Ronan et François.

Je tiens à remercier toutes les personnes de l'équipe PMN et plus généralement de l'IMN pour ces deux mois passés au labo.

Présentation du laboratoire

L'Institut des Matériaux de Nantes $(IMN)^1$ est une unité mixte de recherche CNRS - Université de Nantes située au coeur du campus de l'UFR Sciences. Crée en 1988 par Jean Rouxel, spécialiste de la chimie du solide, il regroupe 130 chercheurs, physiciens, chimistes et ingénieurs en plus des personnels administratifs et techniques. Le laboratoire, organisé en équipes de recherche ayant chacune sa spécialité, est un important centre de recherche en sciences des matériaux et nanomatériaux en France. Les compétences qui y sont développées, notamment à travers la réalisation, la caractérisation ou la modélisation de matériaux et de leurs propriétés, contribuent aux savoirs dans ce domaine, à leur transmission et diffusion auprès des étudiants et du public et font de l'IMN un partenaire privilégié des acteurs industriels et ses collectivités territoriales.



FIGURE 1 – Entrée de l'IMN - Campus Sciences à Nantes

L'équipe PMN 2 développe des compétences à l'échelle nanométrique : spectroscopies optiques et vibrationnelles, modélisation et assemblage de nanostructures notamment. C'est l'équipe dans laquelle s'est déroulée mon stage.

L'équipe CESES 3 s'intéresse, entre autres, aux cellules photovoltaïques CIGSe et organiques et aux électrodes transparentes sur support flexible.

L'équipe PCM^4 étudie les procédés plasmas basse pression pour la synthèse et la gravure de matériaux en couches minces ou nanostructurés.

Le groupe MIOPS⁵ développe ses activités de synthèse et de caractérisation des matériaux inorganiques et hybrides autour deux thématiques : les Matériaux pour l'Optique et les Matériaux à Propriétés Magnétiques.

L'équipe ST2E 6 concentre notamment ses recherches sur les batteries lithium et les piles à combustibles.

L'équipe ID2M 7 consacre ses recherches aux matériaux métalliques, céramiques, à leur porosité et à leur résistance.

^{1.} http://www.cnrs-imn.fr/

^{2.} Physique des Matériaux et Nanostructures

^{3.} Conversion Et Stockage de l'Energie Solaire

^{4.} Plasmas et Couches Minces

^{5.} Matériaux Inorganiques pour l?Optique et le Stockage

^{6.} Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie

^{7.} Ingénierie des Matériaux et Métallurgie

Table des matières

R	temerciments	1
Pı	résentation du laboratoire	2
In	ntroduction	5
Ι	Recherche bibliographique	7
1	Fullerene C ₆₀	9
	1.1 Structure	9
	1.2 Electronic structure and properties	10
2	The various forms of C_{60}	12
	2.1 C_{60} crystal, polymer and fullerides $\ldots \ldots \ldots$	12
	2.2 Endohedral fullerenes	13
	2.3 Heterofullerenes	13
3	Interactions of C_{60} and related Fe-organic species	15
	3.1 C_{60} on surfaces \ldots	15
	3.2 Ferrocene	15
4	${f Fe}@C_{60}$ metallofullerene	17
5	Applications and perspectives	19
	5.1 Fullerenes in medicine	19
	5.2 Fullerenes and energy	19
	5.3 Fullerenes and quantum computing	19
	5.4 Peapods	19
II	I Rapport de stage	21
6	Contexte	22
Ū	6.1 Rappel : fullerenes, variétés et stabilité	22
	6.2 Une expérience japonaise	22
	6.3 Analyse du spectre de masse	23
	6.3.1 Spectrométrie de masse - Principes	23
	6.3.2 Considérations préalables sur le spectre de masse	24
	6.3.3 Réalisation d'un programme pour identifier les pics	25
7	Modélisation moléculaire avec le code AIMPRO	29
	7.1 Le calcul DFT	29
	7.2 Le code AIMPRO	30
	7.3 Le terminal \ldots	32

8	\mathbf{Etu}	de introductive des fullerenes	33
	8.1	Stabilité des fullerenes	33
		8.1.1 Remarques sur les fullerenes et les autres formes du carbone	33
		8.1.2 Calcul DFT de la stabilité des fullerenes et du graphène	34
	8.2	Etude de la molécule de C_{60} seule \ldots	36
		8.2.1 Stabilité et isomérie du C_{60}	36
		8.2.2 Niveaux d'énergie de la molécule de C_{60}	38
	8.3	Etude du cristal de C_{60}	39
		8.3.1 Paramètre de maille du cristal de C_{60}	39
		8.3.2 Densité d'états (DoS) du cristal de C_{60}	41
	8.4	Etude de la molécule de C_{114}	42
9	Mo	délisation et stabilité des complexes C_{60} Fe - Etude de l'encapsulation du fer dans	
	le C	60	45
C	onclu	sions et perspectives	51
Bi	ibliog	raphie	55
\mathbf{A}	nnex	es	59
	Prog	rammes MSID	59
	Fich	ier dat AIMPRO	60
A	bstra	ct	62

Introduction

Les fullerenes sont une forme allotropique du carbone découverte par Kroto, Curl et Smalley en 1985 alors qu'ils cherchaient à comprendre les mécanismes à l'origine des longues chaines des molécules carbonées dans les nuages interstellaires [1]. L'expérience consistait à arracher des atomes à un feuillet de graphite irradié par un Laser. Une molécule stable formée de soixante atomes de carbone fut mise en évidence. La structure alors proposée, et confirmée par Kratschmer [2] était celle d'une cage formée d'anneaux hexagonaux et de douze anneaux pentagonaux de la forme d'un ballon de football et évoquant la structure des dômes géodésiques de Buckminster Fuller. Le fullerene C₆₀ était né et le premier représentant d'une grande famille ouvrant une nouvelle voie de recherche.



FIGURE 2 – De droite à gauche - The Montréal Biosphère , Fullerene C_{60} , Ballon de football (Images Wikipedia)

Rapidement, l'idée d'enfermer des atomes dans les cages de fullerenes émergea dans l'esprit des chercheurs et notamment de nombreuses études sur les endo metallofullerenes s'intéressèrent à l'encapsulation des atomes de la famille des terres rares Sc, Y, La, Ce, Pr et Gd [3].

Récemment, une étude menée par Minezaki à l'Université Toyo au Japon [4] s'est intéressée à la possibilité de synthétiser la molécule Fe C_{60} . Le spectre de masse obtenu montre bien la présence d'un pic correspondant à une molécule composée de soixante atomes de carbone et de l'élément fer mais ne donne pas d'indication sur la structure de celle-ci.

La problématique de ce stage s'inscrit dans cette la continuité de cette étude : la modélisation de différents complexes de fer et de carbone grâce au calcul DFT⁸ va nous permettre d'envisager les différentes positions du fer par rapport à la cage de C_{60} et de conclure à la stabilité de la molécule Fe@C₆₀.

La première partie de ce rapport est la recherche bibliographique effectuée en amont de ce stage et faisant un état des lieux des connaissances du domaine des fullerenes. Cette partie est rédigée en anglais.

La deuxième partie du rapport concerne spécialement les calculs, analyses et recherches effectuées durant le stage. On s'intéresse dans un premier temps à l'identification des molécules d'un spectre de masse fourni par l'équipe japonaise grâce à la mise au point d'un programme écrit en Fortran et calculant les différentes combinaisons d'atomes pouvant expliquer ces molécules.

Dans un second temps, le calcul DFT avec AIMPRO permet de préciser l'origine de la stabilité des fullerenes, notamment celle du C_{60} seul et de sa forme cristalline. Ensuite, en lien avec l'identification des signatures des molécules du spectre de masse, on s'intéresse à la molécule de C_{114} , peu étudiée mais présentant une stabilité importante.

Enfin, le dernier chapitre traite spécifiquement de la problématique qui a initié ce stage. La modélisation DFT permet d'étudier la stabilité des complexes fer-carbone selon la position et la charge du fer.

^{8.} DFT : Density functionnal theory

Première partie Recherche bibliographique

Remarque

Cette première partie est un travail de recherche bibliographique effectué en amont du stage et rédigée en anglais. Elle permet d'introduire les fullerenes, leur structure et leurs propriétés ainsi que de donner une vue d'ensemble du domaine.

1 Fullerene C₆₀

1.1 Structure

There are many fullerenes, of different form, with different properties and more or less stable. Fullerenes can be synthesized for several ways : pyrolysis of aromatic hydrocarbons, arc-discharge process, or simply extract from the soot [5]. The arc-discharge process, the most commonly used, consists in creating an electric arc between two graphite electrodes in a controlled atmosphere of helium or argon.



FIGURE 1.1 – Schematic view of the generation process of the process [5]

Five empirical arguments drawn of mass spectra and proposed by Kroto [6] give an overview of the fullerene structure :

- 1. it must conform to the valence rules of carbon atoms. Every carbon establishes a bond with three neighbors forming 3 σ -bond and 1 π -bond (sp2 hybridization)
- 2. three-and-four membered rings are unstable
- 3. a pentagon surrounded by hexagons is stable. This finding led to the formulation of the Isolated Pentagon Rule (IPR) by Kroto



- 4. geodesic structure provides symmetry and reduces the strain from bond-angle deformation
- 5. closed-shell electronic structures are favored

Twelve pentagons are necessary to close the cage and so C_{60} is the simplest structure which best meets this empirical rules. Its geometry is spherical. The C_{70} also presents a good stability, its structure is formed by two halves of C_{60} linked by a ring of carbon atoms and it is rugby ball shaped. There is an infinite number of possible variations, from the simplest to the most exotic and make fullerenes a rich family [7]. In general, fullerene structures present 2n/2 - 10 hexagons (2n carbon atoms). Notice that closed tip single-walled carbon nanotubes are essentially just very long fullerenes.



FIGURE 1.2 – Structures of C_{60} (left) and C_{70} (right) fullerenes

About the size, studies give different values but to have an idea, we can cite three. C_{60} presents a diameter of 1,01 nm (hard-sphere model) [8] and bond lengths are given by Yannoni's work [9] which is an experimental measure by NRM and Scuseria's work [10] which is a theoretical calculation :

Method	C - C ([5,6] bonds)	C = C ([6,6] bonds)
Experimental (NRM)	1.450 Å	1.400 Å
Theoretical (TZP/M2P method)	1.446 Å	1.406 Å

We find C - C bond within pentagons and C = C bond at the vertices of pentagons, within hexagons. With this structure all double bonds C = C are conjugated.

 C_{60} presents an I_h symmetry.

1.2 Electronic structure and properties

Electronic structure of the C_{60} can be described in several ways. A physical approach, considering symmetries, makes possible calculation of energy levels in agreement with known electronic structure [11]. For each carbon atom, the sp2-hybridization allows four valence electrons : three are engaged in σ -bonds and one in π -bond. The sixty carbon atoms provide 240 valence electrons but only 60 in π -bonds participate at the chemistry of C_{60} . The electronic structure obtained is as follow.

L = 5	<u> </u>	$T_{2u} T_{1u} H_u$
L = 4	<u> 14 14 14 14</u> 14 14 14 14 14	G _g H _g
L = 3	<u> 98 98 98</u> 98 98 98 98	T _{2u} Gu
L = 2	<u> 14 14 14 14 14</u>	H _s
L = 1	<u>++ ++ ++</u>	T_{Iu}
L = 0	<u>†+</u>	Ag
Angular momentum	Energy levels	Symmetry

FIGURE 1.3 – Energy levels of C_{60} [11]

We find the HOMO level is five-fold degenerate and the LUMO is triply degenerate. The HOMO-LUMO energy gap is 1.5 eV. But for symmetric reasons, the transition matrix between the HOMO and LUMO is zero, optical absorption is forbidden at this energy. A study by Kelly and al. on optical transitions [12] shows an optical absorption from 1.9 eV. This will help to understand electric properties and reactivity of C_{60} .

A study of Wang and al. gives an electron affinity of 2.65 eV [13]. We notice that this is only 0.75eV more than the first optical absorption energy.

A chemical approach is interested in terms of bonds and aromaticity : the spherical geometry imposes strain on the sp2-hybridization that deviates from the planarity [14] explained by Hückel's rule. The consequence is to enlarge the orbital on outer surface and to reduce on inner surface. This modification explains the enhanced reactivity of fullerene's surface.



 π -bond is less stable than σ -bond so it can break up in favor σ -bond in forming a bond with an other atom or molecule. Then, the second electron of the π -bond which is on the neighbouring unfunctionalised carbon atom becomes a very reactive radical.

Binding energies per atom calculated by local density approximation are given in Saito and Oshiyama's paper [15]. They are similar for C_{60} and C_{70} but lower than that for graphite. The fullerene bonds are easier to break.

Graphite	C_{60}	C_{70}
8.11	7.40	7.42

FIGURE 1.4 – Binding energy per atom (eV)

Ionisation potential of fullerene was investigated in a study of Steger and al. [16] with a synchrotron radiation :

C_{60}	C_{70}
7.59	7.48

FIGURE 1.5 – Potential ionization(eV)

The electronic structure of C_{60} gives it rich opportunities to interact with its environment. Especially, we will precise when it is known the desorption energy which is the energy necessary to detach C_{60} from a surface.

An useful representation of fullerene in 2D is the Schlegel diagram.



FIGURE 1.6 – 2D Schlegel C_{60} [17]

2 The various forms of C_{60}

2.1 C_{60} crystal, polymer and fullerides

At room temperature, C_{60} spontaneously forms a molecular crystal. This one is face-centered cubic with a lattice parameter of 14.15 Å and there is a Van der Waals binding between C_{60} [18]. The distance between two the centers of two neighbouring C_{60} is 10.02 Å [19]. In the case of a crystal, rather than desorption energy, it is cohesive energy which characterizes required energy to detach a C_{60} from the crystal. This one is 1.7 eV [20].



FIGURE 2.1 – face centered cubic C_{60} crystal [21]

 C_{60} in crystal, due to its Van der Walls bonds, present the particularity to randomly rotate in various orientations. Several techniques show that, particularly x-ray diffraction [19].

Under certain conditions of temperature and pressure, two neighboring C_{60} form two σ bonds between them [22] by a [2,2] cycloaddition. More C_{60} molecules form a polymer chain. The various forms that can take the structures formed in these conditions are called fullerites.



FIGURE $2.2 - C_{60}$ polymer [22]

Remark - it is possible to consider an unique and stable σ -bond between C_{60} in some cases : a reorganization of the bonding network, a capture of two electrons by the two deficit carbon atoms, or a charge transfer between doping metal atoms and C_{60} .

The size of C_{60} is ten times than a sole atom and so it may to have structures where atoms are inside interstitial sites. Considering electronic properties of C_{60} and atoms, several structures can be formed and called fullerides.



FIGURE 2.3 – Doped C_{60} crystal [21]

We notice doped C_{60} crystals can stop the rotation of C_{60} molecules and change the charge of fullerenes which can present a superconducting behaviour.

2.2 Endohedral fullerenes

The closed-cage structure of C_{60} offers the possibility to insert atoms inside the molecule [21] to form a new super-molecule with a particular electronic structure. Several atoms can be inserted inside C_{60} to give endohedral fullerene with the generic formula M@ C_{60} , M=N, P, Li, Ca, Na, K, Rb.



FIGURE 2.4 – $M@C_{60}$ [21]

Various methods are used to insert atoms in the cage :

- 1. ion implantation where accelerated ions have enough energy to open the cage without destroying it [23]
- 2. high pressure and high temperature conditions during fullerene formation in helium or neon gas show it is possible to form $\text{He}@C_{60}$ and $\text{Ne}@C_{60}$ molecules [24]
- 3. atomic collisions in beams
- 4. co-evaporation method of the carbon and the metal in an arc discharge chamber

Atom's encapsulation in C_{60} is expected to lead at a binding energy's shift of C_{60} molecule and modifications of properties that must be characterized by tools such as Raman.

Electronic structure, energies and particularities of endohedral fullerenes with metal atoms or metallofullerenes will be seen in the fourth part.

2.3 Heterofullerenes

Previously methods used to form endohedral fullerenes, also produce another type of molecules called heterofullerenes. These present another atom or more instead of carbon atom in the cage-structure.



FIGURE 2.5 – Heterofullerene XC_{59} [21]

This replacement in the fullerene structure completely changes the fullerene's behavior. Indeed, for example watch when an nitrogen atom takes the place of an carbon atom. Nitrogen atom has three valence electrons and so realizes three σ -bonds with carbon atoms. So, the neighbouring carbon atom's fourth valence electron, which was in a π -bond, is now highly localized on a carbon atom and its reactivity increases strongly. C_{59} N molecules spontaneously bind to each other forming C_{59} N dimer.

Some polymer structures can be builded with heterofullerenes :



FIGURE 2.6 – Polymer structures of fullerenes [21]

There are not so many sorts of heterofullerene because it is difficult to substitute carbon atom in such a way that the fullerene remains stable.

3 Interactions of C_{60} and related Fe-organic species

3.1 C_{60} on surfaces

In many experiments, C_{60} layers are deposited on surfaces to be investigated and so it may be quite interesting to say some words about interactions of C_{60} with surfaces.

A study realized by Hunt and al. [25], showed that adsorption phenomenon entailed a charge transfer from metals to each C_{60} molecule : 2 ± 1 electrons for Au(111) and polycrystalline Ag and 2 ± 1 electrons for Ni(110).

An other study of Altman and Colton [26], has highlighted the mobility and rotation of adsorbed C_{60} which are different depending on metals.

This phenomenon causing a change in the electronic structure, alters the electrical properties and behavior of the first C_{60} layer.

Interaction of C_{60} with semiconductor surfaces depends on surface's nature and type [5]. Immobility of C_{60} molecules at room temperature suggests a strong binding with surfaces. Several studies have shown that there are different binding sites. Especially, C_{60} deposited on $Si(111) - (7 \times 7)$ shows different HOMO-LUMO gaps according to the sites [27] that are smaller than free C_{60} molecules.

Cases of several surfaces are described in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology by Hou and al. [5]. C_{60} deposited on $Si(100)-(2\times1)$ surface suggests a Van der Waals interaction without charge transfer. C_{60} deposited on Ge(111) surface shows a strong and covalent binding. The interaction C_{60} with GaAs(001) is weak and C_{60} are mobile on the surface.

3.2 Ferrocene

Later in the study, we will focus on the possibility of iron's encapsulation in C_{60} molecules. To distinguish and characterize interactions between C_{60} and iron we can evoke the case of ferrocenes.

Ferrocenes are organometallic compounds discovered by Kealy and Pauson in 1951 [28] and whose structure was highlighted by Woodward and Wilkinson in 1952 [29]. This is a sandwich structure wherein an iron atom is between two cyclopentadienyl rings.



FIGURE 3.1 – Ferrocene's structure [29]

The stability of the structure is provided by a charge transfer from iron center to cyclopentadienyl rings which complete the 18-electron rule for metals. In this configuration, the rings can rotate freely about the molecule's axis [30]. A study by Haaland and Nilsson [31] gives interatomic distances in the structure :

C-C	C - H	C - Fe
1.440	1.104	2.064

FIGURE 3.2 – Interatomic distance (Å)

The chemistry in the pentagon ring is nonetheless different to that in the pentagons of C_{60} (which has double bonds for back bonds, whereas in ferrocene it has single -H bonds as back bonds), so we may not expect a direct transfer of behaviour from ferrocene to C_{60} and iron.

4 Fe@ C_{60} metallofullerene

A difficult question about doped C_{60} is to know if doping atoms are enclosed or on the surface of fullerenes. Many studies investigated this question [32] for twenty years. And until 1995, endohedral fullerenes in the solid state were controversial. Experiments using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) were in favor of the endohedral structure [33] [34].

Here, we are especially interested of the possibility of the existence of Fe@ C_{60} molecule. A first experiment led by Reinke in 2004 [35] tried to determine if it could be synthesized.

The experiment consists to characterize the spectral signature by XPS of a C60 layer deposited on a silicon surface and irradiated by an only charged iron ion beam in vacuum for various energies. In the aim to identify precisely the Fe@C60 signature, several samples were studied :

— a pure C_{60} layer on Si substrate

— a C_{60} layer irradiated by iron ion beam

— a iron layer deposited on Si substrate

Each sample was analyzed before and after exposure to oxygen. Results obtained are presented on following graphics :



FIGURE 4.1 – XPS Binding energies for Carbon (C1s) and Iron (Fe2p) in different C_{60} /Fe samples with and without oxygen

Concerning the C1s carbon binding energy, the top spectrum in 4.1 shows only a single peak for C_{60} at 282.5 eV. Irradiation by iron shifts energy peak and a component appears on the low binding energy side. Exposure at oxygen leads a decrease in first peak's intensity but has no influence on the low binding energy that would indicate the presence of Fe@ C_{60} molecule. Energy of this peak is between 283.5 and 283.8 eV. Note that another explanation could explain this peak : formation of cementite.

About binding energy of iron, the top spectrum shows binding energy before oxidation and the bottom spectrum after oxidation. The second spectrum from the top corresponds to C_{60} layer irradiated by iron. After exposure at oxygen, there are a shift of peaks that indicates an interaction between C_{60} and iron but without more precisions.

This study allows to consider, among other possible explanations, binding energy that could have $\text{Fe}@C_{60}$.

A second study led by Minezaki in 2013 [4], also used irradiation by iron ion beam on C_{60} thin film. However in this case the characterization was performed using mass spectrometry.

Results confirm presence of a molecule whose mass/charge of 776 corresponding to mass/charge of C_{60} (720) and iron (56) :



FIGURE 4.2 – Mass spectrum of iron-irradiated C_{60} [4]

Even if binding between C_{60} and iron is confirmed, the nature of the binding and the stability of this species remain to be investigated.

This will form the basis of my forthcoming M1 stage project.

5 Applications and perspectives

 C_{60} and more generally fullerenes have structures and properties that confer rich possibilities of applications in many fields.

5.1 Fullerenes in medicine

Fullerenes are inert, hollow and biocompatible so there are many opportunities in medicine [36]. Due to their insolubility, they must undergo a treatment to be dissolved in water and distributed throughout the body : fullerene derivatives, encapsulation of C_{60} in cyclodextrins or in calibration of water suspension preparations.

A metal atom, with high magnetic response, can be encapsulated inside the fullerene to investigate by magnetic resonance imaging the circulatory system.

In the case of HIV, C_{60} has approximately the same radius of an active site of a HIV's specific enzyme and its fixation on it inhibits HIV's activity [37].

An other application use electronic properties of fullerenes : the exposure of fullerenes to visible radiation excites an electron which can be transferred to dioxygen molecule that becomes an superoxide enable to attack tumorous cells [38].

5.2 Fullerenes and energy

In the field of organic photovoltaics, the use of fullerenes-based materials like [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) as acceptor associated with poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as donor is a research path in recent years [39].

In solar cells, the aim is to absorb as much light as possible, produce the greatest possible charge with minimal loss in resistance. To optimize this goal, several ways are investigated : interactions between donor/acceptor, the composite's morphology and potentials derivates of fullerenes.

5.3 Fullerenes and quantum computing

In recent years, endofullerenes have been considered to realize the qubit, the quantum bit which is the storage of information in the quantum state of atoms.

Consider N@ C_{60} , nitrogen atom encapsulated in C_{60} . A study by Wiedinger and al. [40] shown the nitrogen atom trapped in the cage kept its electronic ground-state configuration due to the protection provided by C_{60} . An other study of Morton and al. [41] has highlighted the long-life time of the electron spin, sufficient time to process information and imagine a day a quantum computing.

5.4 Peapods

If it is possible to encapsulate atoms in fullerenes, it is also possible to enclose fullerenes inside other structures as carbon nanotubes. These complex structures are called peapods and form an important field of research. They has been synthesized by Smith, Monthioux and Luzzi [42].



FIGURE 5.1 – Schematics of the C_{60} fullerene peapods [43]

Due to their properties, peapods can be used as transistors [44] and as potential photonics crystals [45].

Deuxième partie Rapport de stage

6 Contexte

6.1 Rappel : fullerenes, variétés et stabilité

Les fullerenes sont une forme allotropique du carbone présents dans la nature et mise en évidence notamment dans les nuages interstellaires [46]. Le plus connu est le C_{60} , plus abondant et stable. Nous verrons d'ailleurs dans la suite que les calculs DFT confirme ce constat expérimental. Il existe tout un panel de possibilités constituant la famille des fullerenes : les règles qui régissent cette famille sont décrites dans la première partie.

Les fullerenes forment une cage dans laquelle les chercheurs ont très tôt eu l'idée de placer des atomes et regarder comment ceux-ci modifiaient les propriétés de la molécule [21].

Ce stage s'intéresse spécialement à l'encapsulation du fer dans le C_{60} .



FIGURE $6.1 - C_{20}, C_{28}, C_{60}, C_{70}, C_{100}, C_{320}, C_{720}$

6.2 Une expérience japonaise

La problématique du stage s'est construite à partir d'une expérience menée au Japon à l'Université Toyo par Minezaki et qui consistait en l'irradiation d'un feuillet de C_{60} par un faisceau d'ions Fe⁺ [4]. L'analyse du spectre de masse a notamment révélé la présence d'un pic correspondant à la signature d'un complexe moléculaire formé de 60 carbone et 1 fer.

Le spectre de masse ne permet pas de déduire la structure de cette molécule et conduit donc à la problématique de ce stage de modélisation. L'idée est de déterminer les structures stables de la molécule, en particulier les configurations où le fer est encapsulé dans le C_{60} .

L'irradiation du film de C_{60} est un procédé relativement énergétique : dans les conditions permettant d'obtenir le maximum d'intensité, l'énergie des ions Fe⁺ est de 50 eV alors que l'énergie de dissociation d'une liaison C – C est de l'ordre de 3.6 eV. Ce procédé conduit donc à la création d'autres structures dont la signature apparaît dans le spectre de masse et qu'il est intéressant de comprendre.

Le faisceau d'ion est produit à faible pression 10^{-5} Pa et vient irradier l'échantillon de feuillet de C₆₀ déposé sur un substrat de silicium.



FIGURE 6.2 – Bio-Nano ECRIS : système de transport du faisceau(a), système de décélération (b) [4]

Ensuite, la surface de C_{60} irradiée ainsi que le matériau produit par l'irradiation et séparé par chromatographie HPLC¹ utilisant comme solvant le toluène, sont analysés par spectrométrie de masse LDI-TOF.

L'analyse et l'interprétation des résultats par l'équipe japonaise ont été à l'origine de deux publications [4] [47] qu'on ne détaillera pas ici mais que nous allons plutôt tâcher de reprendre nous même.

6.3 Analyse du spectre de masse

6.3.1 Spectrométrie de masse - Principes

La spectrométrie de masse est une technique permettant de détecter et d'identifier des molécules en fonction de leur masse. Le principe consiste à séparer les molécules ionisées selon leur rapport masse/charge (m/z).

Un spectromètre de masse est constitué typiquement d'une source ionisante, d'un analyseur qui sépare les molécules, d'un détecteur et d'un système de traitement du signal.

Le type de spectromètre de masse utilisé dans l'expérience est LDI-TOF-MS pour *Laser* Desorption Ionisation - Time Of Flight - Mass Spectrometry. Ce type de spectromètre utilise un champ électrique connu : chaque sorte de molécules acquiert une énergie cinétique qui lui est propre et donc parcourt la distance jusqu'au détecteur en un temps qui lui est propre. Le spectre obtenu se base sur la mesure du temps de vol qui est donc caractéristique de la molécule.

^{1.} high performance liquid chromatography

6.3.2 Considérations préalables sur le spectre de masse

Le spectre qui suit nous a été fourni par un membre de l'équipe de recherche japonaise, Toru Mizuki. Il ne s'agit pas d'un spectre utilisé dans les publications de l'équipe. Les pics d'intérêt y sont précisés. Ce spectre est le point de départ depuis lequel nous explorerons et étudierons quelques unes des molécules produites lors de cette expérience.



FIGURE 6.3 – LDI-TOF-MS - Echantillon : Feuillet de C_{60} irradié par faisceau d'ion Fe⁺

La première étape de cette aventure est d'identifier les molécules mises en évidence par l'analyse spectrale. En abscisse, le rapport m/z est équivalent à la masse moléculaire.

L'idée est donc d'identifier les combinaisons d'atomes pouvant expliquer les pics observés. Dans ce but, la réalisation d'un programme testant et calculant ces différentes possibilités est utile.

Au préalable, il est nécessaire de réfléchir aux atomes pouvant constituer les molécules présentes dans l'échantillon.

Le faisceau d'ions Fe⁺ étant produit à faible pression 10^{-5} Pa, une faible quantité de molécules de l'air est donc présente, notamment N₂ et O_2 . Concernant la présence de complexes carbone - azote, l'azafullerene (C₅₉N)₂ est un composé très stable : le remplacement d'un atome de carbone dans le C_{60} par un atome d'azote, dont la valence est 3, casse une double liaison et laisse une liaison pendante très réactive sur l'atome de carbone précédemment engagé dans la double liaison. La conséquence est la formation du dimer $(C_{59}N)_2$ par liaison des carbone réactifs [48]. La masse moléculaire de ce dimère est de l'ordre de 1444. Or, aucun pic n'apparaît à ce niveau là dans le spectre de masse. On considérera que les molécules formées ne contiennent pas d'azote. Ceci nous permet de restreindre la recherche des combinaisons.



FIGURE 6.4 – Dimère azafullerene (C₅₉N)₂. Les atomes d'Azote sont en bleu (par Jeremy Rio)

A propos de la présence de complexes carbone - oxygène, il a été mis en évidence que l'oxydation du C_{60} était une réaction favorable [49]. Le processus d'oxydation permet de créer des structures stables $C_{60}O_n$ pour *n* variant de 1 à 3. Les masses moléculaires de ces complexes sont de l'ordre de 736, 752, 768. Or, chacun des pics caractéristiques de ces molécules est présent dans le spectre de masse. On tiendra donc compte de la présence de l'oxygène dans la recherche des structures formées.

D'autre part, l'épaisseur du feuillet de C_{60} déposé sur le substrat de silicium est de l'ordre 10 nm, environ 10 fois la diamètre de C_{60} . On considérera que les atomes de silicium arrachés au substrat et interagissant avec le carbone sont en quantité négligeable.

Enfin, on considérera que les matériaux analysés après leur séparation par chromatographie dans le toluène de formule brute C_7H_8 ne réagissent pas avec celui-ci et que par conséquent la présence d'atomes d'hydrogène est négligeable.

Donc, seule la présence des éléments C, Fe et O sera considéré dans la recherche d'identification des molécules.

6.3.3 Réalisation d'un programme pour identifier les pics

Le programme est écrit en Fortran, compilé avec gfortran et ses lignes de code sont données en annexe (Annexe A).

Le principe du programme est de déterminer les combinaisons possibles d'atomes pour un pic donné. Il nécessite en entrée la masse moléculaire du pic d'intérêt. Ensuite, il entre dans une succession de boucles qui permettent de résoudre l'équation :

$$M_{molec} = M_C \cdot n_C + M_{Fe} \cdot n_{Fe} + M_O \cdot n_O$$

avec M_i la masse moléculaire ou atomique de l'élément i et n_i le nombre d'atomes i.

Les boucles testent les différents arrangements des n_C , n_{Fe} et n_O . Les masses atomiques M_C , M_{Fe} et M_O sont des paramètres définis dans la structure du programme.

Plusieurs possibilités ont été envisagé dans le choix des valeurs des masses atomiques. En effet, chaque élément présente plusieurs isotopes naturels de masses atomiques différentes et cela entraine donc un décalage du pic selon la proportion des isotopes constitutifs de la molécule.

Les abondances relatives des différents isotopes de chaque élément sont indiquées dans le tableau suivant :

C	Fe	0
$^{12}C: 0.9893$	56 Fe : 0.9172	$^{16}\mathrm{O}: 0.99762$
$^{13}C: 0.0107$	54 Fe : 0.05845	$^{18}\mathrm{O}:0.002$
-	${}^{57}\text{Fe}: 0.022$	$^{17}\mathrm{O}: 0.00038$
-	58 Fe : 0.0028	-

FIGURE 6.5 – Abondance relative isotopique des éléments C, Fe et O

On note qualitativement que les molécules que l'on cherche à identifier comportent un grand nombre de carbone mais peu de fer ou d'oxygène. Le premier programme réalisé, MSID_1, en première approche tient compte de ce constat qualitatif. Il demande en entrée une valeur entière donc arrondie du pic et il effectue une boucle supplémentaire pour la présence éventuelle d'un ou deux ¹³C qui augmenterait la masse molécule d'une ou deux unités.

Afin de gagner en précision, le deuxième programme élaboré, MSID_2, tient compte de la masse atomique pondérée des abondances relatives isotopiques. Dans ce cas, il est nécessaire de définir un intervalle de tolérance $\Delta = M_{calc} - M_{exp}$ pour que la masse moléculaire d'une combinaison calculée soit considérée comme congruente avec la valeur expérimentale. En prenant un $\Delta = 1$, l'écart relatif maximum ϵ_{max} toléré est celui du pic d'intérêt d'abscisse la plus basse : 696.755. Dans ce cas $\epsilon_{max} = 0.14\%$.

Le tableau suivant regroupe les combinaisons calculées par le programme. La première possibilité est celle soit de la structure dont la structure est déjà connue et vérifiée dans la littérature, soit du résultat dont l'écart relatif était le plus petit. La colonne de la deuxième possibilité est celle dont l'écart relatif est le plus petit dans le cas où la structure réelle ne le serait pas. Les autres colonnes permettent d'envisager d'autres éventualités. Les résultats calculés par le programme mais improbables ne sont pas présentés.

Pic	Possibilité 1	Possibilité 2	Possibilité 3	Possibilité 4
	$n_{C} = 58$	$n_C = 52$	$n_C = 46$	
696.755	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 1$	$n_{Fe} = 2$	
	$n_O = 0$	$n_{O} = 1$	$n_O = 2$	
S/B = 13	$M_{calc} = 696.62$	$M_{calc} = 696.30$	$M_{calc} = 695.97$	
	$\epsilon = 0.02\%$	$\epsilon = 0.07\%$	$\epsilon = 0.11\%$	
	$n_{C} = 60$	$n_{C} = 54$	$n_C = 48$	
720.776	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 1$	$n_{Fe} = 2$	
	$n_O = 0$	$n_O = 2$	$n_O = 2$	
S/B = 520	$M_{calc} = 720.64$	$M_{calc} = 720.32$	$M_{calc} = 720.00$	
	$\epsilon = 0.03\%$	$\epsilon = 0.06\%$	$\epsilon = 0.11\%$	
	$n_C = 60$	$n_{C} = 52$		
736.776	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 2$		
	$n_O = 1$	$n_O = 0$		
S/B = 29	$M_{calc} = 736.65$	$M_{calc} = 736.03$		
	$\epsilon = 0.02\%$	$\epsilon = 0.10\%$		
	$n_C = 60$			
753.748	$n_{Fe} = 0$			
	$n_O = 2$			
S/B = 6	$M_{calc} = 752.05$			
	$\epsilon = 0.15\%$	C 4	F 0	
769 674	$n_C = 60$	$n_C = 64$	$n_C = 58$	
/08.074	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 1$	
	$n_O = 5$	$n_O \equiv 0$	$n_O = 1$	
S/B = 3	$M_{-1} = 768.65$	$M_{1} = 768.69$	$M_{-1} = 768.36$	
D/D = 3	$M_{calc} = 708.05$	$M_{calc} = 708.09$	$M_{calc} = 108.50$	
	$n_{c} = 60$	$n_{q} - 46$	c = 0.0470	
775 671	$n_C = 00$ $n_{E_c} = 1$	$n_{C} = 40$ $n_{E_{c}} = 4$		
110.011	$n_{Pe} = 0$	$n_{Pe} = 0$		
	$m_0 = 0$	$n_0 = 0$		
S/B = 7	$M_{aala} = 776.38$	$M_{aala} = 775.44$		
~/ 2 .	$\epsilon = 0.09\%$	$\epsilon = 0.02\%$		
	$n_C = -$			
1318.828	$n_{Fe} = -$			
	$n_0 = -$			
	Ŭ			
S/B = -	$M_{calc} = -$			
, ·	$\epsilon = -$			
	$n_{C} = 100$	$n_{C} = 88$	$n_{C} = 98$	$n_{C} = 94$
1343.658	$n_{Fe} = 2$	$n_{Fe} = 4$	$n_{Fe} = 3$	$n_{Fe} = 3$
	$n_O = 2$	$n_O = 4$	$n_O = 0$	$n_O = 3$
S/B = -	$M_{calc} = 1344.55$	$M_{calc} = 1343.91$	$M_{calc} = 1344.26$	$M_{calc} = 1344.23$
	$\epsilon = 0.07\%$	$\epsilon = 0.02\%$	$\epsilon = 0.04\%$	$\epsilon = 0.02\%$

Pic	Possibilité 1	Possibilité 2	Possibilité 3	Possibilité 4
	$n_C = 114$	$n_{C} = 100$	$n_{C} = 96$	
1369.224	$n_{Fe} = 0$	$n_{Fe} = 3$	$n_{Fe} = 3$	
	$n_O = 0$	$n_O = 0$	$n_O = 3$	
S/B = 6	$M_{calc} = 1369.22$	$M_{calc} = 1368.28$	$M_{calc} = 1368.25$	
	$\epsilon < 0,01\%$	$\epsilon = 0.07\%$	$\epsilon = 0.07\%$	
	$n_{C} = 92$	$n_{C} = 98$		
1391.626	$n_{Fe} = 4$	$n_{Fe} = 3$		
	$n_O = 4$	$n_O = 3$		
S/B = -	$M_{calc} = 1391.95$	$M_{calc} = 1392.27$		
	$\epsilon = 0.02$	$\epsilon = 0.05\%$		

- pic à 696.755 : correspondance probable avec le C_{58} car ϵ minimal pour les différents résultats et documenté dans la littérature [50]
- pic à 720.783 : il s'agit du C₆₀. En accord complet avec la littérature. On peut estimer la précision du programme qui est celle de ϵ soit 0.03%.
- pics à 736.776, 753.748 et 768.674 : comme évoqué dans la sous-section 6.3.2, ils correspondent aux structures respectivement $C_{60}O_{12}$ et $C_{60}O_{12}$ et $C_{60}O_{12}$ [49].
- pic à 775.671 : le complexe $C_{60}Fe$ qu'on cherche à mettre en évidence est bien trouvé par le programme. Si l'écart relatif $\epsilon = 0.09\%$ est relativement grand par rapport à la précision du programme et celui de la structure $C_{46}Fe_4$ ($\epsilon = 0.03\%$), le complexe $C_{60}Fe$ semble plus probable qu'un fullerene C_{46} complexé par 4 fer.
- pic à 1318.828 : aucun résultat n'est retourné dans l'intervalle de tolérance défini initialement. De plus, le rapport Signal/Bruit n'est pas défini expérimentalement. Probable qu'aucune structure ne soit associée à ce pic.
- pic à 1343.658 : la structure éventuellement associée à ce pic serait le complexe C_{100} Fe₂O₂ mais le rapport S/B n'étant pas défini, aucune conclusion ne peut être tirée.
- pic à 1369.224 : une très bonne corrélation est retournée avec un écart relatif $\epsilon < 0.03\%$ pour la structure C₁₁₄. Une étude s'y est par ailleurs intéressée [51]
- pic à 1391.626 : deux résultats sont donnés par le programme mais la composition de ces complexes est peu probable. De plus le rapport S/B n'est pas défini pour ce pic. Aucune conclusion ne peut être tirée.

Remarque - A propos des pics 1243.658 et 13691.626 et de leur proximité du pic à 1369.224 qui correspond au C_{114} , l'écart est de l'ordre 2 M_C , on pourrait s'attendre à des fullerenes de formules C_{112} et C_{116} comme le suggère une étude sur la croissance des fullerenes [52].

L'identification des pics par le programme vérifie bien la correspondance des structures reconnues dans la littérature pour les molécules C_{60} , $C_{60}O_2$ et $C_{60}O_3$ ainsi que C_{58} avec un écart relatif maximum de 0.03%.

D'autre part, il met en évidence la présence de deux autres molécules : C_{60} Fe qui est l'objet de notre problématique, et C_{114} dont la masse moléculaire présente une forte corrélation avec le pic expérimental ($\epsilon < 0.03\%$) et qui est envisagé dans une étude [51].

Nous allons maintenant étudier plus en détails ces deux molécules grâce au code AIMPRO qui effectue un calcul DFT permettant de modéliser les structures de ces molécules et d'étudier leur stabilité.

7 Modélisation moléculaire avec le code AIMPRO

7.1 Le calcul DFT

Selon le premier postulat de la mécanique quantique, la connaissance de l'état d'un système quantique d'atomes ou de molécules à un instant t est complètement contenue dans une fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ de l'espace de Hilbert dont l'évolution temporelle est décrite par l'équation de Schrödinger (sixième postulat).

$$\mathcal{H}|\Psi(t)\rangle = E|\Psi(t)\rangle$$

Le carré de la valeur absolue de la fonction d'onde $|\Psi(t)\rangle$ projetée sur la base des positions $|r\rangle$ donne la densité de probabilité de présence dans l'espace physique du système $|\Psi(r,t)|^2$.

La Density Functional Theory (DFT) ou Théorie de la fonctionnelle de la densité en français est une méthode de calcul permettant l'étude et la modélisation d'une structure complexe d'atomes par la résolution approchée de l'équation de Schrödinger indépendante du temps du système.

Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger exprimée par un système d'équations dont la complexité augmente avec le nombre de particules et l'ordre considéré des interactions. Ce système ne présente alors pas de solution analytique et il est donc nécessaire de simplifier le problème à l'aide de considérations physiques et d'approximations. Ce sont ces considérations et approximations qui sont décrites dans la suite de cette section.

L'hamiltonien du système isolé s'écrit :

$$\mathcal{H} = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{n-n} + V_{e-e}$$

avec :

- $-T_e$ l'énergie cinétique des électrons
- $-T_n$ l'énergie cinétique des noyaux
- $-V_{e-n}$ le potentiel d'interaction électron-noyau
- $-V_{n-n}$ le potentiel d'interaction noyau-noyau
- $-V_{e-e}$ le potentiel d'interaction électron-électron

La première approximation est celle de Born-Oppenheimer et consiste à considérer que les noyaux, dont la masse est très grande devant celle des électrons, sont immobiles. Il est alors possible de dissocier la fonction d'onde initiale $|\Psi(r, R)\rangle$ en fonction d'onde nucléaire $|\Psi_n(R)\rangle$ et fonction d'onde électronique $|\Psi_e(r, R)\rangle$. C'est à cette dernière qu'on s'intéresse par la suite, la fonction d'onde nucléaire décrivant la position des noyaux étant déterminée par un simple calcul des forces exercées. V_{n-n} est alors une constante et l'hamiltonien réduit s'écrit :

$$\mathcal{H}_{\mathcal{BO}} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e}$$

Le potentiel V_{e-e} est difficile à traiter du fait du mouvement des électrons. Plusieurs méthodes permettent de résoudre le problème dont celle de Hartree-Fock, classiquement utilisée mais qui en pratique nécessite un temps de calcul proportionnel à la puissance cubique du nombre de particules du système. On s'intéresse ici à la méthode développée dans la DFT. Elle s'appuie sur le théorème de Hohenberg et Kohn dont une preuve se trouve dans la thèse de Philipp Wagner [53] :

L'état fondamental d'un système connu peut être complètement décrit par la densité de charge n(r), équivalent à la description utilisant la fonction d'onde non dégénérée et non polarisée $|\Psi(r, R)\rangle$ de l'état fondamental.

Le problème, initialement à N corps, se réduit de cette manière à celui d'un problème à 4 variables : 3 coordonnées cartésiennes et 1 variable pour l'état de spin.

S'appuyant sur la densité de charge, Kohn et Sham [54] reformulent le problème en considérant les électrons en interaction comme un gaz d'électrons indépendants dans un potentiel où l'énergie cinétique des électrons T_e se décompose en deux termes : l'énergie cinétique des électrons indépendants T_e^{indep} et l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli et du fait que les fonctions de distribution des électrons ne sont pas indépendantes.

L'hamiltonien s'écrit maintenant :

$$\mathcal{H}_{\mathcal{KS}} = T_e^{indep}(r) + V_{electrostat}[n(r)] + V_{ext}(r) + V_{XC}(r)$$

avec :

- $T_e^{indep}(r)$ l'énergie cinétique de l'électron isolé
- $-V_{electrostat}[n(r)]$ le potentiel ressenti par l'électron plongé dans un champ électrostatique
- $-V_{ext}(r)$ le potentiel extérieur composé des interactions noyaux-noyaux, noyaux-électrons et éventuellement champ appliqué
- $-V_{XC}(r)$ le potentiel d'échange-corrélation

L'énergie d'échange-corrélation E_{XC} peut s'exprimer d'après plusieurs méthodes de plus en plus précises :

- la Local Density Approximation (LDA) ou approximation de la densité locale,
- la Generalized Gradient Approximation (GGA) ou approximation des gradients généralisée et
- les fonctionnelles hybrides.

La LDA s'appuie sur un gaz électronique homogène pour exprimer l'énergie d'échangecorrélation E_{XC} comme étant l'intégrale de l'énergie d'échange-corrélation locale ϵ_{xc} du gaz de densité n(r):

$$E_{XC} = \int n(r)\epsilon_{xc}[n(r)]dr$$

L'énergie ϵ_{xc} est un paramètre déterminé numériquement par des méthodes s'appuyant sur le calcul Monte-Carlo [55] [56].

La GGA améliore la LDA en tenant compte du fait que la distribution de charge n'est pas homogène. Elle apporte une correction via le gradient de la densité de charge.

Les fonctionnelles hybrides affine encore la précision de ϵ_{xc} en considérant les interactions à plus grande échelle.

7.2 Le code AIMPRO

AIMPRO pour *Ab Initio Modeling PROgram*, littéralement Programme de modélisation "depuis le début" est un programme de calcul DFT écrit en Fortran permettant de déterminer la structure de molécules, leurs propriétés électroniques et vibrationnelles. Il a été initié dans les années 1980 par Robert Jones à l'Université d'Exeter (UK). Il a été développé depuis par Patrick Briddon de l'Université de Newcastle, puis maintenu et amélioré par Patrick Briddon et Mark Rayson. AIMPRO est utilisé dans une dizaine de laboratoires dans cinq pays par des chercheurs qui contribuent à son développement. Un site web¹ regroupe la documentation et les tutoriels permettant sa bonne utilisation.

En pratique, AIMPRO s'appuie sur un fichier, dat (cf annexe), contenant les données et réglages nécessaires au calcul.

Les données à fournir au programme sont la nature des atomes du système et leur position en coordonnées cartésiennes exprimées en unité atomique (otb).

A chaque espèce chimique, doit être associée une fonction d'onde : AIMPRO utilise des fonctions d'onde gaussiennes mais d'autres approches utilisent des fonctions d'ondes planes ou les orbitales de Slater. Leur nombre peut être régler selon le degré de précision nécessaire.

De plus, afin de réduire le temps de calcul, AIMPRO utilise les pseudo-potentiels. Cette démarche se base sur le fait que les électrons de coeur ne participent pas à la chimie de l'atome. Ainsi, seuls les électrons de valence sont considérés et le potentiel exercé par les électrons de coeur devient un simple paramètre. Nous utilisons ici la base de données HGH² [57] qui fournit la valeur des pseudo-potentiels pour les atomes H à Rn.

Ensuite, il est nécessaire de définir le paramètre de maille de la cellule qui correspond au volume d'espace dans lequel le calcul est effectué. Le volume défini doit comprendre la molécule mais doit également tenir compte du fait qu'AIMPRO effectue le calcul comme si le motif était répété dans tout l'espace et qu'il peut donc y avoir interaction du système avec les cellules voisines, notamment dans le cas où des ions sont présents dans le système où alors le potentiel coulombien agit à grande distance.

Enfin, il faut définir le nombre de points k à prendre en compte. En effet, mathématiquement, la résolution des équations utilise l'espace réciproque, l'espace des k dont la base est défini par $a'_i = 2\pi/a_i$. Plus la cellule de l'espace réelle est grande et plus la boite dans l'espace des k est petite. Ainsi, moins de points k seront nécessaires pour quadriller la boite. Inversement pour une cellule de l'espace réel petite.

En pratique, le programme identifie d'abord la symétrie du système afin de réduire le temps de calcul; puis, suivant les paramètres introduits, il calcule les niveaux d'énergies du système qu'il remplit avec les électrons disponibles.

Ensuite, celui-ci entre dans ce que l'on appelle la "boucle auto-cohérente" : dans cette boucle, AIMPRO redistribue les électrons à chaque itération pour faire baisser l'énergie. Les itérations s'arrêtent quand l'énergie la plus basse est trouvée.

Le programme entre alors dans la "grande boucle" : AIMPRO calcule les forces en jeu sur les noyaux des atomes dans le système et les déplace en conséquent.

Ce cycle "boucle auto-cohérente"-"grande boucle" se répète jusqu'à ce que le système se retrouve dans une configuration où les forces sur les atomes sont minimales. Il peut très bien s'agir d'un minimum local et donc c'est pour cette raison qu'il sera nécessaire d'effectuer des calculs pour différentes positions initiales.

Remarque - Techniquement, AIMPRO utilise les unités atomiques. On a pour les énergies 1 Ha (Hartree) = 27.2113845 eV et pour les longueurs 1 ua = 0.52917721092 Å (rayon de Bohr).

^{1.} http://aimpro.ncl.ac.uk/

^{2.} initiales des auteurs : Hartwigsen, Goedecker, Hutter

7.3 Le terminal

Le code AIMPRO utilise le terminal pour lancer les calculs sur un serveur³ sur lequel AIMPRO est installé. Le terminal est également adapté pour traiter les données.

Cette section liste les commandes du terminal utiles aux calculs et à leur analyse.

Commandes de base :

- ls (list segment) : affiche les fichiers et répertoires du répertoire courant. L'argument -la permet d'afficher le contenu caché et détaillé
- cd (change directory) : permet de naviguer dans les répertoires
- mv (move) : permet de déplacer ou de renommer fichiers et répertoires
- cp (copy) : copie le fichier. L'argument -r permet de copier un répertoire et tout son contenu
- rm (remove) : supprime le fichier. L'argument -r permet d'effacer un répertoire et tout son contenu
- mkdir (make directory) : crée un répertoire vide
- rmdir (remove directory) : supprime un répertoire vide
- pwd (print working directory) : affiche l'adresse du répertoire courant
- grep (global regular expression print) : recherche une chaine de caractère dans le fichier
- cat (concatanate) : affiche le contenu d'un fichier
- less : affiche un fichier et permet d'y naviguer

Commandes pour AIMPRO :

- qaimpro : lance le fichier dat dans la queue de calcul. Les arguments -small et -medium permettent d'utiliser respectivement 8 et 16 noeuds de calcul
- qaimpro -q ibm.q -pe mpich-2 : commande spécifique à clustus, utilise les noeuds de calcul ibm (commande liée à la structuration du réseau)
- qstat : affiche les fichiers de l'utilisateur de la queue de calcul
- qall : affiche les fichiers de tous les utilisateurs de la queue de calcul
- qdel : supprime un fichier dans la queue de calcul

Commandes d'accès et manipulation des données :

- vi nom_du_fichier : accède au fichier avec vi
- gres -x nom_du_fichier : ouvre le fichier dans jmol⁴
- gres -xrepeat i j k nom_du_fichier : répète i, j, k fois la molécule dans les directions x, y, z
- x2o nom_du_fichier : conversion des coordonnées xyz du fichier au format otb (utilisé par AIMPRO) (o2x : l'opération inverse)
- cut -c k-j nom_du_fichier : copie les données entre le la k-ième et la j-ième colonne du fichier
- gnuplot : accède à gnuplot 5

Remarque : grande utilité des scripts shell qui sont des mini-programmes utilisés dans le but de traiter rapidement les tâches répétitives.

^{3. 2} serveurs disponibles : clustus et calculus $% \left({{{\left({{{\left({{{\left({{{\left({{{{}}}} \right)}} \right.}$

^{4.} jmol : logiciel de visualisation de molécules

^{5.} gnuplot : logiciel de représentations graphiques

8 Etude introductive des fullerenes

8.1 Stabilité des fullerenes

8.1.1 Remarques sur les fullerenes et les autres formes du carbone

Si le C_{60} fut historiquement le premier fullerene mis en évidence, cela est lié à sa stabilité. Nous allons dans un premier temps chercher à mieux comprendre l'origine de cette stabilité en comparant le C_{60} avec les autres fullerenes, notamment en terme d'énergie caractéristique, ainsi qu'avec une autre forme allotropique du carbone qu'est le graphène.

La découverte du graphène est une découverte récente faite par Geim et Novoselov en 2005 [58] et dont l'intérêt a suscité de nombreuses recherches [59]. Le graphène est un cristal 2D formé par le maillage d'anneaux hexagonaux de carbone.



FIGURE 8.1 – Le graphène, Mother of all graphitic forms [59]

L'empilement en couches du graphène donne le graphite. Le courber permet de former des nanotubes. En introduisant douze anneaux pentagonaux de carbone, la courbure géométrique qui en résulte est à l'origine des fullerenes. D'ailleurs, la règle du pentagone isolé¹ se vérifie pour les fullerenes stables.

^{1.} IPR, cf première partie

Si la monocouche de graphène est la mère de toutes les formes graphitiques, cela est dû à sa stabilité. Un calcul DFT permettra de le vérifier.

8.1.2 Calcul DFT de la stabilité des fullerenes et du graphène

Une approche pour comparer la stabilité des fullerenes est de considérer l'énergie par atome de carbone.

L'énergie des molécules est calculée avec AIMPRO. Ce n'est pas un calcul d'optimisation de structure : on n'entre pas d'instructions ; par défaut AIMPRO calcule l'énergie de la molécule.

Le calcul effectué ici utilise une base de données disponible à l'adresse :

http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html

et contient les positions dans l'espace réel des atomes de carbone constitutifs des fullerenes au format .xyz.

Les paramètres de base des fichiers dat sont les suivants :

lattice{type=cub-f,orient=1,a0=60} sampling{type=MP,grid=1 1 1} species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs}

Des considérations qualitatives permettent de justifier le choix de ces paramètres : le C_{60} présente un diamètre de l'ordre de 10Å, soit près de 20ua. Ce calcul s'intéresse à des molécules isolées, la cellule doit donc est grande, le type de la maille doit présenter des grandes distances dans les trois directions. Le calcul AIMPRO est effectué dans l'espace réciproque sur une grille uniforme de points k. Plus la cellule dans l'espace réel est grande, plus elle est petite dans l'espace des k. Ainsi le paramètre grid=1 1 1 représentant le nombre de points k dans chaque direction est suffisant.

D'expérience, on constate que les atomes de carbone non chargés n'interagissent pas au-delà de 3Å soit 6ua. Dans les cas C_{60} , avec un paramètre de 60ua la distance entre deux molécules est donc environ 5 fois supérieure à la distance d'interaction. Pour les molécules C_n plus grandes, surtout quand n > 300, il est utile de vérifier que la distance minimale entre deux molécules voisines est supérieure à la distance d'interaction, quitte à augmenter le paramètre de maille.

Les paramètres utilisés pour le fichier dat du graphène sont les suivants :

lattice{type=hex-p,orient=1,a0=4.582342 50.} sampling{type=MP,grid=8 8 1} species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs}

Le premier paramètre de la cellule correspond au paramètre de maille du graphène optimisé qui est la répétition infinie d'une maille losange de paramètre 4.582342ua avec deux atomes de carbone d'où le paramètre type=hex-p. On note qu'il s'agit d'un choix parmi une infinité de possibilités pour modéliser le graphène : on aurait pu prendre un motif contenant plus d'atomes.

Le deuxième paramètre, 50ua est suffisant pour qu'il n'y ait pas d'interactions entre deux feuillets de graphène.

Le premier paramètre, 4.582342ua, petit dans l'espace réel, devient grand dans l'espace des k: il est donc nécessaire d'augmenter la densité de points k pour quadriller suffisamment l'espace réciproque.

Les résultats sont présentés sur le graphique suivant :



FIGURE 8.2 – Différence d'énergie par atome(en eV) entre le fullerene C_n et le C_{60} (référence). Celle-ci est représentée par la ligne rouge pour le graphène.

En ordonnée est exprimée la différence d'énergie par atome entre le fullerene C_n et le C_{60} . L'énergie absolue d'une molécule est négative : elle représente l'énergie nécessaire à apporter pour dissocier la molécule en l'ensemble de ses composants. Ainsi, une valeur positive exprime une moins grande stabilité de la molécule par rapport au C_{60} .

L'allure de la courbe montre une décroissance en 1/x: plus *n* augmente, plus la molécule est stable. Néanmoins, on remarque que le C₆₀ s'éloigne de la courbe et présente une stabilité plus grande que les fullerenes voisins. Le premier fullerene plus stable que le C₆₀ est le C₁₈₀.

La droite rouge représente la différence d'énergie par atome entre le graphène et le C_{60} , celle-ci est de -0.40 eV.

La courbe des énergies des fullerenes semble tendre vers l'énergie du graphène à l'infini.

La raison de la stabilité du C_{60} est à chercher dans sa grande symétrie qui tend à minimiser son énergie et du constat empirique de la règle du pentagone isolé : le C_{60} est le premier fullerene à respecter cette règle. La stabilité des grands fullerenes s'explique par le fait que plus *n* augmente, plus la structure tend vers celle du graphène. En effet, dans les fullerenes, le nombre de pentagones est toujours égal à 12, c'est le nombre d'hexagones qui augmente. Donc les grands fullerenes présentent des surfaces de plus en plus étendues d'hexagones similaires localement à la structure du graphène.

L'abondance du C_{60} par rapport aux fullerenes $C_{n>180}$ s'explique par les processus de formation : le C_{60} est constitué de moins d'atomes de carbone que les grands fullerenes et du fait de sa relative grande stabilité par rapport aux fullerenes voisins, une plus grande quantité est produite. Ainsi son évolution vers une structure plus stable nécessite un apport d'énergie non négligeable.

La tendance de l'énergie des fullerenes à se rapprocher de celle du graphène est à l'origine de questions ² sur l'évolution de la structure des fullerenes C_n , qui est une cage, lorsque n tend vers l'infini : celle-ci bascule-t-elle d'une cage vers un feuillet, un empilement de feuillets? Cette question est toujours en suspens.

8.2 Etude de la molécule de C_{60} seule

8.2.1 Stabilité et isomérie du C_{60}

Dans la section 8.1, la courbe de l'énergie par atome en fonction du nombre n de carbone par fullerene C_n a montré la grande stabilité du C_{60} par rapport aux fullerenes voisins. Nous allons essayer de comprendre d'où provient cette stabilité.

Il est couramment admis que le C_{60} présente un seul isomère formé de douze pentagones uniquement entourés d'hexagones. Mais il existe 1812 isomères du C_{60} formant une cage. Cette structure apporte à la molécule de C_{60} une symétrie icosaèdrique.



FIGURE 8.3 – Fullerene C₆₀, groupe de symétrie I_h

La recherche d'isomères du C_{60} à l'aide d'un calcul AIMPRO d'optimisation de la position des atomes de la molécule depuis des positions d'atomes initiales différentes va nous permettre d'étudier et comprendre cette stabilité.

Les calculs effectués ici ont utilisé les coordonnées d'un fichier dat existant d'une molécule de C_{60} . La position des atomes a été modifié grâce au logiciel Avogadro.

L'idée du premier calcul est de casser la symétrie de la molécule en éloignant de manière aléatoire les atomes de leur position optimisée tout en préservant une distance entre atomes leur permettant d'interagir : un atome ne doit pas être éloigné d'une distance supérieure à 3Å. Ce premier calcul permet d'étudier comment la molécule se forme.

L'idée du deuxième calcul est de "switcher" deux atomes voisins de 90°. Cela entraine une cassure de la règle du pentagone isolé. Cela permet d'étudier l'effet de cette cassure sur la stabilité du C_{60} .

Le troisième calcul, dans la continuité du second permet d'étudier la stabilité du C_{60} dans le cas multiples "switch" ou rotations dites de type Stone-Wales .

Les paramètres du fichier et l'instruction pour optimiser la position des atomes sont :

```
lattice{type=cub-f,orient=1,a0=40}
sampling{type=MP,grid=1 1 1}
species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs}
optimise{atoms=all}
```

 $^{2.\ {\}rm non}$ traitées ici

Les représentations moléculaires par le logiciel Jmol et le tableau permettent de présenter les résultats.



FIGURE 8.4 – Positions initiales (a) aléatoire, (b) "switchée", (c) "multi-switchées"

On observe que pour le calcul (a), la structure finale est celle connue du C_{60} . Pour le calcul (b), on constate que la règle du pentagone isolé n'est pas respectée : deux pentagones sont adjacents. Pour le calcul (c), la déformation de la molécule est encore plus importante.

En terme d'énergie, les différences entre les trois structures sont indiquées dans le tableau suivant. La structure (a), apparemment plus symétrique sert de référence. Ainsi un ΔE positif exprime une stabilité moindre.

Structure	$\Delta E (eV)$
(a)	0
(b)	1.60
(c)	9.10

FIGURE 8.5 – Comparaison de la stabilité des structures calculées entre elles

On constate que la molécule (a) est plus stable que les autres molécules.

L'observation de la structure et la comparaison de la différence d'énergie des molécules (a), (b) et (c) semblent indiquer que la symétrie de la molécule est bien un facteur déterminant de stabilité.

La structure de l'isomère "mono-switch" ne diffère de celle de l'isomère I_h que par le déplacement de deux atomes voisins. Pourtant la différence d'énergie entre les deux isomères est de 1.60 eV qui est une énergie relativement élevée. De plus, les déplacements multiples d'atomes diminuent encore la stabilité de la structure. Cette observation permet de comprendre pourquoi le C₆₀ ne présente dans la nature qu'un seul isomère : la différence d'énergie entre l'isomère I_h et l'isomère le plus proche est trop importante.

Ce constat est appuyé par une étude de Yi et Bernholc [60] qui d'une part confirme cette différence de 1.6 eV et qui d'autre part, s'est intéressée à la barrière pour introduire un défaut : celle-ci est de 5.4 eV.

Ainsi, ces calculs ont permis de montrer que la stabilité du C_{60} était liée à la grande symétrie de son unique isomère.

La courbe de stabilité des fullerenes de la section 8.1 peut alors s'expliquer ainsi :

- Lorsque n < 60, la règle du pentagone isolé n'est pas respectée et donc la stabilité des fullerenes est moindre
- Lorsque 60 < n < 180, l'ajout d'atomes ne permet pas une symétrie supérieure à celle du C₆₀ et donc les fullerenes sont moins stables
- A partir de n = 180, les surfaces-comme-le-graphène apportent alors une stabilité supérieure à celle du C_{60} seul

La mesure du diamètre du de la molécule de C_{60} avec le logiciel de visualisation Jmol donne une valeur de l'ordre de 7Å (distance maximale entre deux noyaux de carbone).

8.2.2 Niveaux d'énergie de la molécule de C_{60}

Une fois la distribution électronique calculé par AIMPRO, il est possible de tracer les énergies à chaque niveau électronique.



FIGURE 8.6 – Niveaux d'énergie du C $_{60}$ calculés par AIMPRO

Ce résultat est en accord avec une étude menée par Rioux [11] et présentée dans la section 1.2 en partie 1. On trouve que le niveau HOMO est cinq fois dégénéré et le LUMO l'est trois fois. La largeur de la bande interdite est de 1.6 eV. Cette valeur est en accord avec celle calculée dans l'étude (1.5 eV).

Nous verrons dans la suite quelle est l'évolution de ces niveaux d'énergie dans le cas du cristal de C_{60} .

8.3 Etude du cristal de C_{60}

8.3.1 Paramètre de maille du cristal de C₆₀

A température ambiante, le solide de C_{60} cristallise dans une maille cfc avec un paramètre de maille de 14.17Å [21]. Les liaisons entre atomes sont de type Van der Waals. Il est donc intéressant d'étudier ce que cette organisation implique en terme de gain d'énergie par rapport au C_{60} seul.

Afin de calculer l'énergie du cristal, on utilise AIMPRO pour recalculer le paramètre de maille. Deux méthodes ont été envisagé . La première, laborieuse, consiste à lancer un calcul AIMPRO d'optimisation des positions atomiques pour différents paramètres de maille et de calculer l'énergie d'une molécule pour chacun des paramètres, le paramètre de maille associé à l'énergie la plus stable étant celui du cristal. La deuxième méthode consiste à utiliser une instruction AIMPRO, optimise{lattice=auto} qui optimise le paramètre de maille du cristal.

Remarque - Chronologiquement, c'est la deuxième méthode qui a été testée initialement mais les résultats se sont avérés difficiles à traiter par manque de maitrise du logiciel. Seule la première méthode sera détaillée. On compare les résultats obtenus à l'énergie de la molécule de C_{60} seule afin d'évaluer le gain en énergie.

Pour la première méthode, les paramètres du fichier et l'instruction du fichier dat sont :

 $lattice \{type=cub-f, orient=1, a0=---\} \% 23 < a0 < 30$ sampling {type=MP, grid=3 3 3} species {pot=6-C-4, wfbas=graphite-pdpp, cdbas=atom-1-5xs} optimise {atoms=all}

L'argument type=cub-f a son importance ici car on considère un cristal qui est la répétition du motif dans l'espace et non plus une molécule isolée sans interaction. Cet argument correspond à celui d'une maille cubique face centrée (cfc).

Le choix d'effectuer une série de calcul entre 23 et 30 u
a trouve sa justification dans plusieurs raisons :

- La valeur du paramètre de 14.17Å [21] équivaut en unité atomique à 26.74ua et donc on recherche une valeur voisine.
- En considérant un diamètre du fullerène de l'ordre de 7Å, la compaction maximale possible dans une maille cfc autorise un paramètre de maille de l'ordre de 10Å soit près de 19ua. La limite inférieure de l'intervalle considéré de 23ua semble donc correcte (interaction constatée des atomes neutres de l'ordre de 6ua).
- La limite supérieure est fixée arbitrairement à 30ua, ce qui laisse une marge correcte par rapport à la valeur théorique de 26.74ua

L'argument grid=333 a été utilisé car il s'agit ici d'un cristal étendu dans l'espace et qu'il est donc nécessaire de présenter une certaine densité de points k pour quadriller l'espace réciproque. Des calculs AIMPRO effectués pour un argument grid=444 ont montré une convergence des résultats. Dans un souci d'économie de temps de calcul, la valeur grid=333 a été gardé. Le graphique suivant présente la différence d'énergie du cristal selon le paramètre de maille par rapport à la structure la plus stable :



FIGURE 8.7 – Différence d'énergie (en eV) selon le paramètre de maille du cristal

La courbe présente typiquement l'allure d'un potentiel coulombien présentant l'énergie la plus stable pour un paramètre de maille de 13.7Å.

Ce paramètre pour une maille cfc correspond à une distance centre-à-centre de C_{60} de 9.7Å. Le gain en énergie par rapport à la molécule isolée est alors de 1.4eV.

Lorsque a0 = 15.9Å, l'énergie est égale à celle de la molécule isolée. Ce paramètre pour une maille cfc correspond à une distance centre-à-centre de C₆₀ de 11.2Å. On peut considérer que c'est la distance au-delà de laquelle deux C₆₀ peuvent être considérés comme isolés.

L'apport d'énergie pour rapprocher deux C_{60} à une distance de 8.6Å est de 11eV. La structure est alors instable.

La deuxième méthode utilise les paramètres et instructions suivants :

 $\lattice{type=cub-f,orient=1,a0=---} \% 25.7 < a0 < 27.7$ sampling{type=MP,grid=3 3 3} species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs} optimise{atoms=all,lattice=auto}

Les instructions *atoms=all,lattice=auto* permettent ici au programme à la fois d'optimiser la position des atomes et le paramètre de maille.

Chaque calcul pour des valeurs de paramètre de maille 25.7 < a0 < 27.7 a montré une convergence du paramètre de maille vers la valeur de 13.8Å et un écart d'énergie quasi-nul (0.07 eV) par rapport à la première méthode.

Il y a convergence des deux méthodes.

Ces calculs montrent qu'en effet la cristallisation du C_{60} dans une maille cfc de paramètre de maille 13.7Å est favorable. Il est important de noter que les calculs AIMPRO sont faits à 0K et qu'il est donc cohérent de trouver un paramètre inférieur de celui à température ambiante de 14.17Å.

8.3.2 Densité d'états (DoS) du cristal de C_{60}

Le densité d'états représente le nombre d'états d'énergies accessibles aux électrons compris entre E + dE dans un solide. Il s'agit de l'équivalent pour les solides des niveaux d'énergies des molécules.

Celle-ci est calculée en utilisant l'instruction analysis{bandst, levels=L1 L2, dump}. Le graphique ci-dessous représente les densités d'états du cristal de C_{60} ainsi que celle calculée pour le C_{60} seul. L'instruction analysis{bandst, levels=L1 L2, dump} utilise une fonction gaussienne qui produit un élargissement des niveaux d'énergies moléculaires pour correspondre mieux aux observations expérimentales, il s'agit d'un artifice mathématique. Ainsi, on peut observer qualitativement l'influence de cet artifice sur le calcul des niveaux d'énergies du C_{60} .



FIGURE 8.8 – Densité d'états du C₆₀ seul et cristallisé

On observe bien l'élargissement ainsi que la correspondance des niveaux d'énergies et de la "densité d'états mathématique" calculée pour le C_{60} seul. L'intensité sur l'axe des ordonnées, exprimée en unité arbitraire, représente la dégénérescence : plus elle est élevée, plus les états sont dégénérés.

La densité d'états du cristal de C_{60} montre un élargissement des pics qui sont corrélés à ceux du C_{60} seul. Cette densité discontinue est typique des cristaux moléculaires. En effet, il s'agit d'un assemblage de molécules liées entre elles par interactions faibles, chaque molécule est relativement indépendante des autres ; ainsi les molécules présentent des niveaux d'énergies similaires. L'élargissement observé est dû à leur position respective.

8.4 Etude de la molécule de C_{114}

Le programme d'identification des pics du spectre de masse de la partie 6.3.3, MSID, a mis en évidence parmi les matériaux formés lors de l'irradiation d'une fine couche de C_{60} , la présence d'un complexe moléculaire formé de 114 atomes de carbone.

Cette molécule a été l'objet d'une publication par Liu et Wang [51]. Leur étude, basée sur un calcul DFT, a relevé la possibilité de former quatre isomères stables du C_{114} .



FIGURE 8.9 – Isomères stables proposés par Liu et Wang [51]

La structure de ces quatre isomères est similaire : il s'agit de deux molécules de C_{60} jointes par un même hexagone.

Les auteurs ont montré que les isomères 1 et 3 étaient plus stables et les isomères 2 et 4, moins stables, que le C_{60} seul d'un point de vue thermodynamique.

Nous allons tenter de vérifier ces résultats.

Dans ce but, il nous faut d'abord construire un fichier dat pour la calcul AIMPRO. L'idée de base est de partir d'un fichier dat contenant les coordonnées du C_{60} . Plusieurs méthodes sont possibles ensuite.

La première, celle utilisée, consiste d'abord à ouvrir le fichier dat avec le logiciel Jmol en utilisant la commande gres -xrepeat 1 0 0 dat. Celle-ci permet de répéter la molécule 1 fois dans la direction x et convertir automatiquement les cordonnées du format otb utilisé par AIMPRO au format xyz utilisé par Avogadro³. Une fois le fichier.xyz crée, Avogadro permet de manipuler la molécule et ses atomes, de les déplacer et de les supprimer. Cette étape consiste donc à fabriquer une structure ressemblant à celles proposer dans la publication de Liu et Wang sans toutefois en être trop proches pour qu'AIMPRO puisse éventuellement trouver des solutions plus stables. Une fois la structure souhaitée obtenue, on utilise la commande x20 pour convertir les coordonnées xyz en cordonnées otb qu'on copie alors dans le fichier dat.

Une deuxième méthode consiste à utiliser le logiciel atomshift qui permet de "shifter" la molécule dans l'espace; il s'agit d'une alternative à la commande gres -xrepeat $1 \ 0 \ 0 \ dat$. Une troisième méthode consiste à repérer les positions des atomes qu'on souhaite modifier ou déplacer grâce à Jmol et de les changer directement dans le fichier dat; cette méthode permet un contrôle précis des déplacements mais est peu commode à prendre en main.

Ainsi le fichier dat crée, en plus des positions des 114 atomes, contient les paramètres et instructions suivants :

^{3.} Jmol permet de visualiser, Avogadro de manipuler la molécule

lattice{type=cub-p,orient=1,a0=40} sampling{type=MP,grid=1 1 1} species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs} optimise{atoms=all}

L'argument type=cub-p correspond à celui d'une maille cubique simple (cs) : on étudie ici la molécule seule et le paramètre de maille correspond donc à la distance entre cellules voisines et contenant chacune une seule molécule.

L'argument a0=40 est suffisant : on a vu qu'un C₆₀ seul avait un diamètre de l'ordre de 7Å donc 14Å pour la longueur d'une molécule de C₁₁₄ soit environ 26.4ua. 40ua laissent donc une bonne marge pour considérer la molécule comme isolée.

Les multiples essais et différents calculs n'ont malheureusement pas permis de retrouver les quatre isomères de la publication mais seulement les isomères 1 et 3 dont les représentations sont proposées dans la figure suivante :



FIGURE 8.10 – Isomères stables du C_{114} calculés par AIMPRO. (a) vue globale, (b) vue des anneaux en regard

On observe que ce qui distingue les isomères entre eux est la rotation des deux cages de C_{60} entre elles. Pour l'isomère 1, les hexagones sont en regard des pentagones. Pour l'isomère 3, les hexagones sont en regard les uns des autres; de même pour les pentagones.

En termes d'énergies calculées, l'isomère 1 présente une énergie de 0.2eV plus stable que l'isomère 3.

Dans le but de comparer la stabilité de ces isomères à celle du C_{60} , on calcule l'énergie par atome. Les différences d'énergie entre les trois structures sont inférieures à 0.02eV.

Les calculs effectués ici ont permis de vérifier la stabilité des structures des isomères 1 et 3 proposés dans la publication de Liu et Wang mais pas celles des isomères 2 et 4 malgré les essais répétés.

Enfin, l'énergie par atome des molécules montrent que les isomères 1 et 3 du C_{114} et le C_{60} ont une stabilité similaire, la moindre intensité observée du pic du C_{114} dans le spectre masse étant lié en partie à la quantité d'atomes, plus importante, pour le former, ainsi que, possiblement, à son processus de formation qui semblerait nécessiter la jointure de deux C_{60} .

Remarque - Il serait intéressant d'étudier la possibilité de créer une longue chaine, éventuellement ramifiée, de cages de C_{60} liées par un hexagone. On connait les très bonnes propriétés conductrices du graphène. Le réseau de tunnels que ces cages formeraient pourrait-il être une cage de Faraday nano/microscopique pour transporter des molécules sensibles aux champs électriques ?

9 Modélisation et stabilité des complexes C_{60} Fe -Etude de l'encapsulation du fer dans le C_{60}

Le chapitre 8 a permis de comprendre la stabilité et certaines propriétés des fullerenes et plus particulièrement du C₆₀. L'expérience japonaise et le programme décrits au chapitre 6 ont mis en évidence une structure moléculaire dont la masse correspond à un complexe C₆₀Fe.

Dans le but déterminer quels sont les arrangements possibles entre le fer et le C_{60} , on va s'intéresser dans ce chapitre à la modélisation des structures stables grâce au code AIMPRO et particulièrement de la molécule de la sous-famille des endo fullerenes, le Fe@C₆₀, molécule où le fer se trouve à l'intérieur de la cage de C₆₀.

Une remarque est a priori nécessaire avant de décrire la méthode utilisée. Expérimentalement, le complexe C_{60} Fe a été synthétisé lors de l'irradiation d'un faisceau d'ions Fe⁺ d'une feuille de C_{60} . Pourtant, le choix a été fait d'utiliser pour les modélisations le fer sous trois états de charge :

- le fer neutre, de charge nulle qui représente l'élément chimique Fe
- les ions Fe(II) et Fe(III), respectivement de charge ²⁺ et ³⁺ qui se trouvent sous cette forme en solution

L'ion Fe⁺ n'a donc pas été l'objet de l'étude. Un argument en faveur de ce choix est que le fer présente une grande réactivité et se trouve naturellement présent sous de nombreuses formes : oxyde, acier, sulfure. Cette tendance fait qu'en pratique le Fe⁺ n'est pas un état stable et qu'il est donc plus intéressant d'étudier les ions Fe(II) et Fe(III) ainsi que l'élément chimique Fe qu'on trouve sous forme cristallisée.

Pour ce faire, on a utilisé pour base le fichier dat de la molécule de C_{60} optimisée. Ce fichier a été ensuite converti au format xyz pour être manipulé avec Avogadro. Avec celui-ci, on a pu ajouter un atome de fer à la structure puis enregistrer différentes positons du fer par rapport au C_{60} :

- -en son centre
- à différentes positions à l'intérieur
- à différentes emplacements de la surface extérieure

Puis, les coordonnées des différentes positions xyz ont été convertis en otb via la commande x20 et copié chaque position dans un fichier dat prêt pour AIMPRO.

Les paramètres et instructions communs aux fichiers dat utilisés sont les suivants :

 $\begin{aligned} & \text{lattice}\{\text{type}=\text{cub-f,orient}=1,a0=100\} \\ & \text{sampling}\{\text{type}=\text{MP,grid}=1\ 1\ 1\} \\ & \text{species}\{\text{pot}=6\text{-}\text{C}\text{-}4, \text{wfbas}=\text{graphite-pdpp,cdbas}=\text{atom-1-5xs}\} \\ & \text{species}\{\text{pot}=26\text{-}\text{Fe}\text{-}16, \text{wfbas}=\text{Fe}\text{_bcc}\text{-}d\text{fdd,cdbas}=\text{atom-1-}7\text{xs,normalize,init_unpaired}=2\} \\ & \text{filling}\{\text{kt}=0.04, \text{metallic,unpaired}=?, \text{init}\text{_fix_spin}=2, \text{fix}\text{_spin}\text{_threshold}=0.001\} \\ & \%\text{l'argument charge}=\text{q avec } \text{q}=2 \text{ ou } 3 \text{ doit être ajouté à ce paramètre pour } Fe(II) \\ & \text{et } Fe(III) \\ & \text{optimise}\{\text{atoms}=\text{all}\} \\ & \text{parameter}\{\text{iterations}=600\} \\ & \text{selfcon}\{\text{iters}=200\} \end{aligned}$

Le type de lattice ici a peu d'importance car on s'intéresse à la molécule seule. Le paramètre a0=100 est très grand devant la taille de la molécule (max 20ua); ceci est lié au fonctionnement d'AIMPRO : pour compenser la présence d'excès de charge de la structure, AIMPRO utilise une distribution de charge opposée répartie uniformément dans la cellule. Ainsi, dans le but que cette densité ne soit pas trop importante localement et ne fausse les calculs, le paramètre de maille a été pris qualitativement grand.

La ligne species {pot=26-Fe-16, wfbas=Fe_bcc-dfdd, cdbas=atom-1-7xs, normalize, init_unpaired=2} indique à AIMPRO la présence de fer.

La ligne $filling\{kt=0.04, metallic, unpaired=?, init_fix_spin=2, fix_spin_threshold=0.001\}$ contient de nombreux arguments :

- $-\ kt{=}0.04$ donne la petite impulsion de chaleur nécessaire pour initier le déplacement des atomes
- *metallic* est lié à la façon dont AIMPRO effectue le calcul : cet argument permet de déplacer les électrons associés à un point k de façon à équilibrer les niveaux d'énergie
- unpaired=? ne contraint pas l'appariement des électrons
- *init_fix_spin=2* initialise le spin de la structure à 2
- fix_spin_threshold=0.001 laisse AIMPRO recalculer le spin si besoin après lorsque la convergence a atteint $0.001{\rm Ha}$

Les lignes parameter{iterations=600} et selfcon{iters=200} permettent un grand nombre d'itérations des grandes et petites boucles¹. En effet, différents essais ont montré que la convergence en énergie mettait un grand nombre d'itérations à se faire.

Remarque importante - Le grand nombre d'itérations nécessaires pour chaque calcul, la multiplicité de chaque position du fait des différents états de charge, le réglage et l'affinage des paramètres, la non convergence des énergies, le temps de calcul (2 jours/calcul) et des problèmes techniques liés aux serveurs ont fait que les résultats obtenus n'ont pas été évidents à traiter.

^{1.} cf code AIMPRO section 7.2

Ces résultats sont présentés sur les graphiques et tableaux qui suivent :



FIGURE 9.1 – Fer encapsulé - positions initiales (a) fer en face d'un atome, (b) fer en face d'un pentagone

Pour des positions initiales différentes du fer dans le C_{60} , (a) et (b), l'optimisation de la structure converge vers une même structure, dite finale, à part pour la position (b) lorsque le fer présente une charge ²+ où l'optimisation "s'arrête" au cours de la convergence et adopte une structure, dite intermédiaire.

La structure finale semble présenter un grande "attractivité" lors de la visualisation des étapes de calcul successives. Le fer se trouve en regard du centre d'un hexagone.



FIGURE 9.2 – Fer encapsulé - positions initiales fer en face (a) d'un hexagone, (b) d'un pentagone



FIGURE 9.3 – Fer encapsulé - (c) d'une double liaison, (d) d'un atome

Pour des positions initiales du fer à la surface extérieure du C_{60} , il n'y a pas de convergence vers une position "attractive" comme pour le fer à l'intérieur. Le fer pour chacune de ses positions initiales, reste à proximité.

Concernant les énergies, le tableau suivant présente la différence d'énergie de chacune des structures par rapport à celle du $Fe@C_{60}$ qui nous intéresse plus particulièrement. Le cas du Fe^{3+} n'apparaît pas car le calcul AIMPRO n'a pas fonctionné.

De plus, la comparaison est également faite avec l'énergie du système C_{60} – Fe sans interaction.

	$\Delta E (eV)$	
Structure	Fe	Fe^{2+}
$Fe@C_{60}$ (fig 9.1a)	0	0
eh (fig 9.2a)	0.67	0.12
ep (fig 9.2b)	1.22	0.02
edb (fig 9.3c)	1.11	0.13
esb (fig 9.3d)	1.31	0.48
$C_{60}+Fe$	4.98	11.29

FIGURE 9.4 – Comparaison de la stabilité des structures calculées entre elles - e = ext, h = hexagone, p = pentagone, db = double bond, sb = simple bond > localisation du fer

Dans les deux cas, on observe que la structure de l'endo fullerene Fe@C₆₀ présente la plus grande stabilité bien que celle-ci soit discutable dans le cas du Fe²⁺ : $\Delta E_{min} = 0.67$ eV pour le Fe et $\Delta E_{min} = 0.02$ eV pour le Fe²⁺.

> Cas du Fe

De la plus stable à la moins stable, les structures sont : eh > edb > ep > esb.

Le constat important ici est la plus grande stabilité de la structure edb par rapport à la ep : cela signifie que le transfert de charge du fer vers le C_{60} est plus favorable à la double liaison qu'au pentagone.

Une explication possible est que le transfert de charge du fer renforce la double liaison dans laquelle chaque carbone cherche à gagner un électron; alors que dans le pentagone, il s'agit de liaisons σ très stables : l'apport de charge supplémentaire ne doit pas être aussi favorable que pour la double liaison.

Dans cette perspective, la plus grand stabilité de la structure en et la moindre de lla structure esb se comprennent. En effet, le transfert de charge "renforce" les liaisons π de l'hexagone alors que ce gain est minime pour la liaison σ .

$> Cas du Fe^{2+}$

De la plus stable à moins la stable, les structures sont : ep > eh > edb > esb.

Cet ordre différent du cas du Fe est s'explique par deux électrons en moins de disponible pour le transfert de charge.

La stabilité de la structure ep, où l'ion Fe^{2+} en regard d'un pentagone évoque celle du ferrocence, composé découvert par Paulson et Kealy en 1951 [28] et dont la synthèse, donnée par l'équation $2(C_5H_5)MgBr + FeCl_2 \rightarrow (C_5H_5)Fe(C_5H_5) + MgBr$, fait intervenir l'ion Fe^{2+} . Une étude de Toganoh, Matsuo et Nakamura s'est d'ailleurs intéressée aux complexes hybrides hydrofullerene/ferrocene [61].

La stabilité similaire des structures en et edb est lié à un transfert de charge du Fe²⁺ vers les doubles liaisons. De même, la stabilité moindre de la structure esb s'explique par la stabilité intrinsèque de la liaison σ .

On constate également une grande différence d'énergie entre les complexes les C_{60} Fe liés et C_{60} +Fe isolés : $\Delta E = 4.98$ eV et $\Delta E = 11.29$ eV par rapport au Fe@C₆₀ respectivement pour Fe et Fe²⁺. Les interactions C_{60} – Fe sont donc très favorables.

Les calculs AIMPRO ont montré la plus grande stabilité de la structure Fe@C₆₀ et qui pourrait expliquer le pic à 775.671 sur le spectre de masse. Cependant, les complexes où le fer est présent à la surface du C₆₀ sont également plus stables que le C₆₀ et le Fe isolés et il est donc nécessaire de s'intéresser à d'autres approches pour distinguer les structures entre elles : la répartition des charges sur les atomes, les signatures spectrales infrarouge et raman. Des calculs actuellement en cours s'attachent à traiter ces aspects.



FIGURE 9.5 – Endo fullerene Fe@ C_{60}

Remarque - Des calculs récents effectués par Chris Ewels montrent que la structure C_{60} – Fe – C_{60} présente une énergie plus stable de 1.787eV que celle du système C_{60} + Fe@C₆₀ isolés. Autrement dit, le Fe se placerait préférentiellement entre deux C_{60} plutôt qu'à l'intérieur du fullerene. Une explication possible de l'absence de pic sur le spectre de masse de la partie 6 serait ainsi due à la formation d'amas stables $(C_{60} - Fe)_n$. Cette piste serait donc à envisager dans la poursuite éventuelle de cette étude.



Figure 9.6 – Complexe C_{60} – Fe – C_{60}

Conclusions et perspectives

L'étude expérimentale japonaise sur l'irradiation par le fer d'un feuillet de C_{60} et à l'origine de la problématique de ce stage, a été le fil directeur de ce projet de M1 Physique - Matériaux débuté en Janvier 2015.

Ce projet en deux temps a commencé par une recherche bibliographique qui a permis de faire un état des lieux du domaine des fullerenes, à travers leur découverte, leur structure en cage, leurs propriétés et leurs caractéristiques, notamment en s'appuyant sur celles de leur principal représentant, le buckminsterfullerene ou C_{60} dont la symétrie icosaédrique et la présence de douze anneaux pentagonaux isolés lui apportent une grande stabilité. Cette structure de cage des fullerenes a suscité de nombreuses recherches sur l'encapsulation d'atomes dans celle-ci et la promesse de riches applications dans tous les domaines : médecine, informatique, énergie.

La recherche bibliographique a permis d'introduire en particulier les dernières études sur l'encapsulation du fer dans le C_{60} .

La deuxième partie du projet a consisté en un stage de deux mois à l'Institut des Matériaux de Nantes sous la direction de Chris Ewels et de son thésard Jérémy Rio.

A partir d'un spectre de masse expérimental de l'équipe japonaise, ce stage a permis, d'un point de vue pédagogique, de se familiariser avec les outils utilisés en modélisation à travers l'écriture d'un programme pour identifier les molécules associées aux pics du spectre, la vérification de résultats connus dans la littérature concernant la stabilité des fullerenes : l'abondance prépondérante du C₆₀, sa tendance à cristalliser. Ainsi, on a pu vérifier que le C₆₀ avait un seul isomère stable répondant à la règle du pentagone isolé, que le diamètre de la molécule était de l'ordre de 7Å et qu'il cristallisait dans une maille cubique face centrée de paramètre 13.7Å à une température de 0K.

Du point de vue de la recherche scientifique, ce stage a été également l'occasion d'une étude originale et inattendue due à la mise en évidence d'une molécule de masse 1369.224 sur le spectre expérimental et correspondant au fullerene C_{114} , objet de peu d'études jusqu'à présent. Celui-ci est composé de deux cages de deux cages de C_{60} liées par un hexagone. Son énergie par atome est équivalente à celle du C_{60} , ce qui indique donc une grande stabilité.

Enfin, la modélisation de systèmes pour des positions du fer différentes par rapport au C_{60} a mis en évidence la stabilité de la structure de l'endo metallofullerene Fe@C₆₀ : le fer occupe une position privilégiée en regard d'un hexagone.

D'autres calculs ont montré que la structure $C_{60} - Fe - C_{60}$ présenter un gain en énergie encore plus important que la molécule Fe@C₆₀.

Ainsi, les voies à envisager dans la poursuite de cette étude sont multiples. Des calculs de modélisation du C_{114} semblent indiquer qu'il est possible de former d'autres isomères stables. La stabilité du complexe C_{60} – Fe – C_{60} laisse envisager la possibilité de former des longues chaines C_{60} – Fe – C_{60} voire des cristaux.

A propos de la problématique initiale, la suite à donner est de prévoir avec AIMPRO les signatures spectrales infrarouge des structures C_{60} – Fe afin de pouvoir les distinguer expérimentalement entre elles.

Un premier spectre infrarouge obtenu pour la molécule $C_{60} - Fe - C_{60}$ avec AIMPRO nous permet de commencer à en discuter.



FIGURE 9.7 – Spectre infrarouge du Fe@C_{60} calculé par AIMPRO



Les sept modes de vibrations indiqués sur le spectre montrent des modes relativement intenses où le fer vibre de part et d'autre de sa position d'équilibre. Ce déplacement est à l'origine d'un dipôle observable en infrarouge.

Ce spectre calculé par AIMPRO est un premier élément pour tenter de caractériser avec précision la molécule Fe $@C_{60}$. Ce type de calcul est à réaliser également pour les autres positions du fer afin de mettre en évidence des différences qui permettraient de conclure sur la nature du complexe.

Bibliographie

- Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O'Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C 60 : buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [2] Wolfgang Krätschmer, Lowell D Lamb, K Fostiropoulos, and Donald R Huffman. C60 : a new form of carbon. *Nature*, 347(6291) :354–358, 1990.
- [3] Hisanori Shinohara. Endohedral metallofullerenes : Structures and electronic properties. Advances in metal and semiconductor clusters, 4 :205–226, 1998.
- [4] Hidekazu Minezaki, Kosuke Oshima, Takashi Uchida, Toru Mizuki, Richard Racz, Masayuki Muramatsu, Toyohisa Asaji, Atsushi Kitagawa, Yushi Kato, Sandor Biri, et al. Synthesis of fe–c 60 complex by ion irradiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 310 :18–22, 2013.
- [5] JG Hou, AD Zhao, Tian Huang, and Shan Lu. C60-based materials. In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 1, pages 409–474. American Scientific Publishers, 2004.
- [6] HW Kroto. The stability of the fullerenes cn, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, 329(6139):529-531, 1987.
- [7] Peter Schwerdtfeger, Lukas N Wirz, and James Avery. The topology of fullerenes. Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science, 5(1) :96–145, 2015.
- [8] H Tanaka and K Takeuchi. Diameter determination of c60 and c70 monomers in the gas phase using a differential mobility analyzer. *Applied Physics A*, 80(4):759–761, 2005.
- [9] CS Yannoni, PP Bernier, DS Bethune, G Meijer, and JR Salem. Nmr determination of the bond lengths in c60. Journal of the American Chemical Society, 113(8):3190–3192, 1991.
- [10] Macro Häser, Jan Almlöf, and Gustavo E Scuseria. The equilibrium geometry of c 60 as predicted by second-order (mp2) perturbation theory. *Chemical physics letters*, 181(6) :497– 500, 1991.
- [11] Frank Rioux. Quantum mechanics, group theory, and c60. Journal of chemical education, 71(6):464, 1994.
- [12] MK Kelly, P Etchegoin, D Fuchs, W Krätschmer, and K Fostiropoulos. Optical transitions of c 60 films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry. *Physical Review* B, 46(8) :4963, 1992.
- [13] Lai-Sheng Wang, J Conceicao, Changming Jin, and RE Smalley. Threshold photodetachment of cold c- 60. *Chemical physics letters*, 182(1):5–11, 1991.
- [14] RC Haddon. Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (c60). Accounts of chemical research, 25(3):127–133, 1992.
- [15] Susumu Saito and Atsushi Oshiyama. Electronic and geometric structures of c 70. Physical Review B, 44(20) :11532, 1991.
- [16] H Steger, J Holzapfel, A Hielscher, W Kamke, and IV Hertel. Single-photon ionization of higher fullerenes c 76, c 78 and c 84. determination of ionization potentials. *Chemical physics letters*, 234(4) :455–459, 1995.

- [17] Andreas Hirsch. Principles of fullerene reactivity. In *Fullerenes and Related Structures*, pages 1–65. Springer, 1999.
- [18] Paul A Heiney, John E Fischer, Andrew R McGhie, William J Romanow, Arnold M Denenstein, John P McCauley Jr, Amos B Smith, and David E Cox. Orientational ordering transition in solid c 60. *Physical review letters*, 66(22) :2911, 1991.
- [19] C Long, Y Xu, F Gou, Y Li, D Xu, Y Yao, and D Zhu. Solid state commatt, 82 (1992) 381.[13] pw stephens, l. mihaly, pl lee, rl whfitten, s.-m. huang, r. kaner, f. deiderich and k. holezer. *Nature*, 35 :632, 1991.
- [20] MB Jost, N Troullier, DM Poirier, Jose Luis Martins, JH Weaver, LPF Chibante, and RE Smalley. Band dispersion and empty electronic states in solid c 60 : Inverse photoemission and theory. *Physical Review B*, 44(4) :1966, 1991.
- [21] Laszlo Forro and László Mihály. Electronic properties of doped fullerenes. Reports on Progress in Physics, 64(5):649, 2001.
- [22] Marques Nunez-Regueiro, L Marques, J-L Hodeau, O Béthoux, and M Perroux. Polymerized fullerite structures. *Physical review letters*, 74(2) :278, 1995.
- [23] T Almeida Murphy, Th Pawlik, A Weidinger, M Höhne, R Alcala, and J-M Spaeth. Observation of atomlike nitrogen in nitrogen-implanted solid c 60. *Physical review letters*, 77(6) :1075, 1996.
- [24] Martin Saunders, Hugo A Jiménez-Vázquez, R James Cross, and Robert J Poreda. Stable compounds of helium and neon : He@ c60 and ne@ c60. Science, 259(5100) :1428–1430, 1993.
- [25] MRC Hunt, S Modesti, P Rudolf, and RE Palmer. Charge transfer and structure in c 60 adsorption on metal surfaces. *Physical Review B*, 51(15) :10039, 1995.
- [26] Eric I Altman and Richard J Colton. The interaction of c 60 with noble metal surfaces. Surface science, 295(1):13–33, 1993.
- [27] Haiqian Wang, Changgan Zeng, Qunxiang Li, Bing Wang, Jinlong Yang, JG Hou, and Qingshi Zhu. Scanning tunneling spectroscopy of individual c 60 molecules adsorbed on si (111)-7× 7 surface. Surface science, 442(2) :L1024–L1028, 1999.
- [28] TJ Kealy and PL Pauson. A new type of organo-iron compound. Nature, 168 :1039–1040, 1951.
- [29] Geoffrey Wilkinson, M Rosenblum, MC Whiting, and RB Woodward. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. Journal of the American Chemical Society, 74(8) :2125–2126, 1952.
- [30] EA Seibold and LE Sutton. Structure of ferrocene. The Journal of Chemical Physics, 23(10) :1967–1967, 1955.
- [31] A Haaland and JE Nilsson. The determination of barriers to internal rotation by means of electron diffraction. ferrocene and ruthenocene. Acta Chem. Scand, 22(8) :2653–2670, 1968.
- [32] H Shinohara. Endohedral metallofullerenes. *Reports on Progress in Physics*, 63(6):843, 2000.
- [33] R Beyers, C-H Kiang, RD Johnson, JR Salem, MS De Vries, CS Yannoni, DS Bethune, HC Dorn, P Burbank, K Harich, et al. Preparation and structure of crystals of the metallofullerene sc2@ c84. 1994.
- [34] N. Tanaka, Y. Honda, M. Kawahara, M. Kishida, and H. Shinohara. High-resolution electron microscopy of gd@c82 metal fullerenes grown on mgo(001) surfaces. *Thin Solid Films*, 281–282(0) :613 – 617, 1996.

- [35] P Reinke, S Eyhusen, M Buttner, and P Oelhafen. Interaction of fe+ with the c 60 surface : A study about the feasibility of endohedral doping. *Applied physics letters*, 84(22) :4373–4375, 2004.
- [36] Seema Thakral, RM Mehta, et al. Fullerenes : An introduction and overview of their biological properties. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 68(1) :13, 2006.
- [37] Simon H Friedman, Dianne L DeCamp, Rint P Sijbesma, Gordana Srdanov, Fred Wudl, and George L Kenyon. Inhibition of the hiv-1 protease by fullerene derivatives : model building studies and experimental verification. *Journal of the American Chemical Society*, 115(15) :6506-6509, 1993.
- [38] Pawel Mroz, George P Tegos, Hariprasad Gali, Tim Wharton, Tadeusz Sarna, and Michael R Hamblin. Photodynamic therapy with fullerenes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6(11) :1139–1149, 2007.
- [39] Barry C Thompson and Jean MJ Fréchet. Polymer-fullerene composite solar cells. Angewandte Chemie International Edition, 47(1):58–77, 2008.
- [40] A Weidinger, M Waiblinger, B Pietzak, and T Almeida Murphy. Atomic nitrogen in c60 : N@ c60. Applied Physics A, 66(3) :287–292, 1998.
- [41] John JL Morton, Alexei M Tyryshkin, Arzhang Ardavan, Kyriakos Porfyrakis, SA Lyon, and G Andrew D Briggs. Electron spin relaxation of n@ c60 in cs2. The Journal of chemical physics, 124(1) :014508, 2006.
- [42] Brian W Smith, Marc Monthioux, and David E Luzzi. Encapsulated c60 in carbon nanotubes. *Nature*, 396(6709) :323–324, 1998.
- [43] Ferenc Simon and Marc Monthioux. Fullerenes inside carbon nanotubes : the peapods. Carbon Meta-Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications, pages 273–321, 2011.
- [44] HY Yu, DS Lee, SH Lee, SS Kim, SW Lee, YW Park, U Dettlaff-Weglikowskaand, and S Roth. Single-electron transistor mediated by c 60 insertion inside a carbon nanotube. *Applied Physics Letters*, 87(16) :163118–163118, 2005.
- [45] He Shao-Long and Shen Jian-Qi. Nanoscale lasers based on carbon peapods. Chinese Physics Letters, 23(1):211, 2006.
- [46] Harold Kroto. Symmetry, space, stars and c60. Reviews of Modern Physics, 69(3):703–722, 1997.
- [47] H Minezaki, S Ishihara, T Uchida, M Muramatsu, R Rácz, T Asaji, A Kitagawa, Y Kato, S Biri, and Y Yoshida. Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantationa). *Review of Scientific Instruments*, 85(2) :02A945, 2014.
- [48] Jan C Hummelen, Brian Knight, James Pavlovich, Rosario González, and Fred Wudl. Isolation of the heterofullerene c59n as its dimer (c59n) 2. SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-, pages 1554–1554, 1995.
- [49] Nana Xin, Xiaobing Yang, Zishuo Zhou, Jianxin Zhang, Showxin Zhang, and Liangbing Gan. Synthesis of c60 (o) 3 : An open-cage fullerene with a ketolactone moiety on the orifice. *The Journal of organic chemistry*, 78(3) :1157–1162, 2013.
- [50] Sergio Díaz-Tendero, Manuel Alcamí, and Fernando Martín. Structure and electronic properties of highly charged c60 and c58 fullerenes. *The Journal of chemical physics*, 123(18) :184306-184306, 2005.
- [51] Feng-Ling Liu and Chen-Hui Wang. C 114 : Two intact c 60 cages share the same hexagon. Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, 819(1) :130–135, 2007.
- [52] Paul W Dunk, Nathan K Kaiser, Christopher L Hendrickson, John P Quinn, Christopher P Ewels, Yusuke Nakanishi, Yuki Sasaki, Hisanori Shinohara, Alan G Marshall, and Harold W Kroto. Closed network growth of fullerenes. *Nature communications*, 3 :855, 2012.

- [53] Philipp Wagner. Modélisation du graphène avec les techniques ab initio. PhD thesis, Université de Nantes, Avril 2013.
- [54] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [55] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [56] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [57] C Hartwigsen, Sephen Gœdecker, and Jürg Hutter. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. *Physical Review B*, 58(7) :3641, 1998.
- [58] KSA Novoselov, Andre K Geim, SVb Morozov, Da Jiang, MIc Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and AAb Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, 438(7065) :197–200, 2005.
- [59] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. Nature materials, 6(3):183–191, 2007.
- [60] Jae-Yel Yi and J Bernholc. Isomerization of c60 fullerenes. The Journal of chemical physics, 96(11) :8634–8636, 1992.
- [61] Motoki Toganoh, Yutaka Matsuo, and Eiichi Nakamura. Synthesis of ferrocene/hydrofullerene hybrid and functionalized bucky ferrocenes. Journal of the American Chemical Society, 125(46) :13974–13975, 2003.

Annexe A - Programmes MSID

```
program MSID_1
     implicit none
! donne les combiaisons possibles de carbone et de fer pour une masse moléculaire donnée
! équivalent à MS_ID_1c
! déclaration des variables
     integer M_X ! masse de la molécule
                        ! nombre d'atomes de carbone
! nombre d'atomes de fer
     integer n_C
     integer n_Fe
                      ! nombre d'atomes d'oxygène
     integer n_0
    integer i,j
! instructions
    print *,"Enter molecular weight"
read(*,*) M_X
print *, 'Pic à', M_X
     do i = -2,2
    do j =0,2 ! pour tenir compte du C13
print *," "
    print *, "M_X=", M_X+i
print *, "M_C=",12+j
         do n_C = 0,1000
            do n_Fe = 0,2
                   do n_0=0,2
         if((12*n_C+j+56*n_Fe+16*n_0).eq.M_X+i)then
         print *, " n_C=",n_C
print *, " n_Fe=",n_Fe
print *, " n_Fe=",n_O
print *, " "
end if
                   end do
              end do
         end do
     end do
     end do
     end program MSID_1
     program MSID_2
     implicit none
! Evalue les combinaisons possible pour un pic en tenant compte de la masse moyenne des atomes
! déclaration des variables
                    ! masse du pic
     real M_X
                        ! masse de la molécule
! nombre d'atomes de carbone
! nombre d'atomes de fer
     real M
     integer n_C
     integer n_Fe
     integer n_0
                        ! nombre d'atomes d'oxygène
     integer i,j
     real m_C
                       ! masse moyenne du carbone
     real m_Fe
                        ! masse moyenne du fer
                      ! masse moyenne de l'oxygène
     real m_O
! instructions
    print *, "Enter molecular weight"
read(*,*) M_X
print *, 'Pic à', M_X
print *, '
do n_C = 1,200
          do n_Fe = 0,4
               do n_0 = 0,4
               m_C = 12*0.9893*n_C+13*0.0107*n_C
               m_Fe = 56*0.918*n_Fe+54*0.058*n_Fe+57*0.021*n_Fe
               m_0 = 16*0.998*n_0+18*0.002*n_0
              M=m_C+m_Fe +m_0
if (abs(M-M_x).lt.1) then
         print *, ' n_C=',n_C, ','m_C=',m_C
print *, ' n_Fe=',n_Fe, ' ,'m_Fe=',m_Fe
print *, ' n_0=',n_0, ' ','m_0=',m_0
print *, ' '
               end if
               end do
          end do
     end do
```

```
end program MSID_2
```

Annexe B - Fichier dat AIMPRO

 $begin{data}$

 $\begin{array}{l} \operatorname{begin}\{\operatorname{title}\}\\ \operatorname{C60}\\ \operatorname{end}\{\operatorname{title}\} \end{array}$

```
lattice{type=cub-p,orient=1,a0=100}
sampling{type=MP,grid=1 1 1}
```

```
begin{hghpseudo}
lib{/u/cewels/AIMPRO/lib}
species{pot=6-C-4,wfbas=graphite-pdpp,cdbas=atom-1-5xs}
end{hghpseudo}
```

optimise{atoms=all} %optimise{atoms=all,lattice=auto}

```
parameter{iterations=600}
selfcon{iters=200}
```

```
\%filling{kt=0.04}
```

begin[atomic]{positions}

1	1	12	2	3	Ó	4 18144941976034	1 12118703321400	5 03307201446027
1	1	12 6	ے 1	3	0	4.10144241270034 5.97004455096507	0.21055717040740	2 06002082604606
Z	1	0	T	4	0	5.87994455080597	0.31055717940740	3.00993988004000
3	1	11	35	1	0	2.51408792453421	-0.58860161274811	6.11210297534255
4	1	5	33	2	0	5.84958902661087	-2.18048548868234	2.25747736339667
5	1	4	38	8	0	6.03566111015095	-2.74769196963107	-0.39597155961781
6	1	2	13	7	0	6.09757344995480	2.32861345672346	1.26007953654359
$\overline{7}$	1	54	8	6	0	6.27700736341711	1.78229280871957	-1.29654020487700
8	1	59	$\overline{7}$	5	0	6.24557551929128	-0.80326025068509	-2.14022492183566
9	1	20	10	11	0	-0.85106321630792	2.58437930061903	6.05871032956411
10	1	14	9	12	0	0.87966649328068	4.35855062665306	4.93908857783737
	•••							
	•••							
51	 1	45	24	50	0	-3.24382258377348	5.64054519048737	-1.44714463608983
52	1	48	56	49	0	0.09210733799085	4.04854706193196	-5.30160406706396
53	1	59	54	56	0	4.01529698856690	1.61004049733657	-5.06878723332385
54	1	7	53	55	0	4.89891478885246	3.27371347763521	-3.10660528266745
55	1	49	16	54	0	3.39146580578092	5.25687230017612	-2.29328623558518
56	1	60	$\overline{52}$	53	0	1.65649996768603	1.99021986084308	-6.14558436134657
57	1	43	58^{-}	60	0	0 84318375396968	-2.56263793951251	-6 09085799395505
58	1	30	57	59	0	3 20110458171870	-2 95728408771025	-4 97283755495046
50	1	00 50	01	55	0	4.04765010104650	-2.99120400111029	4.471247050120040
59	1	53	8	58	0	4.84705819194052	-0.90952767782818	-4.4/134/95013906
60	1	56	44	57	0	0.04107729145191	-0.13497216540836	-6.66635815541395
$end{positions} end{data}$								

Abstract

This report contains the bibliographic research and the modeling simulations conducted as part of a M1 stage at the IMN concerning the study of fullerenes, especially the encapsulation of iron inside the C_{60} fullerene cage.

The first part of this report provides an inventory of knowledge to date in the domain : through the discovery of fullerenes, their cage structure, their properties and their characteristics, in particular, through their main representative, Buckminsterfullerene or C_{60} , whose icosahedral symmetry and the presence of twelve isolated pentagonal rings provide great stability. The cage structure of fullerenes has generated much research on encapsulation of atoms in it and the promise of rich applications in many fields : medicine, IT, energy.

The second part of the report deals with new results generated during the stage, starting from an experimental mass spectrum provided by a Japanese team from Toyo University, which we interpret via software developed during the stage. We first verify that C_{60} is the single stable isomer corresponding to the isolated pentagon rule, that the diameter of the molecule is in the order of 7 Å and it crystallizes in a cubic face centered lattice with a parameter of 13.7Å at 0K. The mass spectrum highlights a little-studied molecule so far, composed of 114 carbon atoms, this a fullerene formed by two C_{60} with a shared hexagon, giving C_{114} .

Finally, modeling systems with different iron positions relative to C_{60} show the stability of the structure of the endo metallofullerene Fe@C₆₀ : iron occupies a privileged position inside the cage next to a hexagon.