

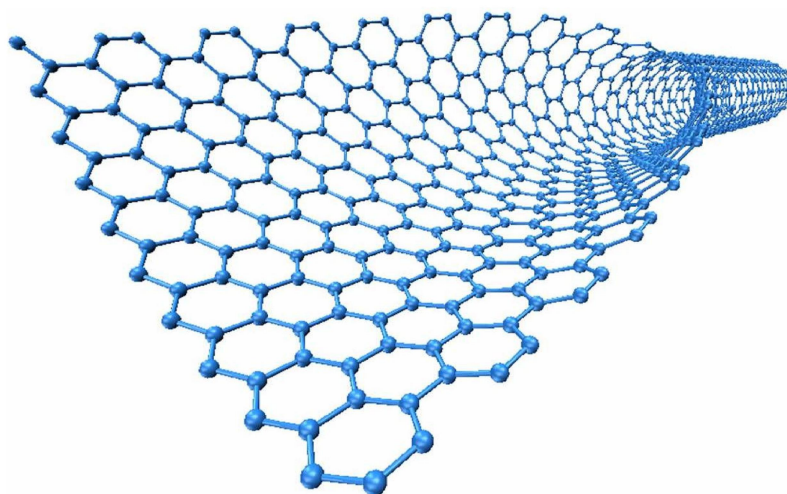


Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Faculté des Sciences

Centre de recherche en Physique de la Matière et du rayonnement

Etude théorique des propriétés vibrationnelles de nanostructures carbonées planes et de défauts ponctuels dans les nanotubes de carbone



Composition du jury :

Prof. Ph. Lambin (promoteur)
Prof. P. Thiry
Dr. J.-L. Sauvajol
Dr. L. Henrard
Dr. H. Amara

Dissertation présentée par
Matthieu Vandescuren
en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences

© Presses universitaires de Namur & M. Vandescuren
Rempart de la Vierge, 13
B - 5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce livre,
hors des limites restrictives prévues par la loi,
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,
est strictement interdite pour tous pays.

Imprimé en Belgique
ISBN : 978-2-87037-649-2
Dépôt légal: D / 2009 / 1881 / 36

Facultés Universitaires Notre-Dames de la Paix
Faculté des Sciences
Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement
Rue de Bruxelles, 61 - 5000 Namur, Belgique

Etude théorique des propriétés vibrationnelles de nanostructures carbonées planes et de défauts ponctuels dans les nanotubes de carbone

par Matthieu Vandescuren

Résumé : L'objet de cette thèse est de présenter une étude des propriétés vibrationnelles de systèmes carbonés plans et de défauts dans les nanotubes de carbone. La méthode que nous utilisons est basée sur la recherche de singularités dans les densités locales d'états vibrationnels (VDOS), le but étant de parvenir à les assigner à des particularités du système (défauts ou bords). Pour ce faire, les VDOS sont calculées sur certains sites atomiques caractéristiques en utilisant la méthode de récursion dans le formalisme harmonique de la théorie des petites oscillations. Dans un premier temps, un modèle simple de Born - von Kármán, ajusté sur les constantes de force du graphite parfait, est utilisé pour étudier les nanotubes avec et sans défauts. Notre méthode est ensuite rendue plus consistante par l'emploi d'un potentiel atomique semi-empirique (REBO2) permettant de calculer directement les constantes de force de chaque système après optimisation structurelle. En plus de la caractérisation de plusieurs défauts ponctuels susceptibles de se trouver dans les tubes, nous montrons l'aptitude de REBO2 à prédire des modes de phonons cohérents dans les nanorubans et les nanotubes parfaits. Le défaut de Stone-Wales, la lacune, la bilacune, le défaut pentagone-heptagone d'une jonction intermoléculaire, un nanotube fermé par un demi-fullerène, un défaut isotopique et les structures haeckelites sont tous étudiés dans notre travail avec l'un et/ou l'autre modèle de potentiels.

Dissertation doctorale en Sciences Physiques
Le 2 septembre 2009
Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement
Promoteur : Prof. Philippe Lambin

Facultés Universitaires Notre-Dames de la Paix
Faculté des Sciences
Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement
Rue de Bruxelles, 61 - 5000 Namur, Belgique

Theoretical study of the vibrational properties of plane carbon nanostructures and of point-defects in carbon nanotubes

by Matthieu Vandescuren

Abstract : The purpose of this thesis is to present a study of vibrational properties of plane carbon systems and of defects in carbon nanotubes. The method we use is based on the search for peaks in the local vibrational density of states (VDOS) with, as a final goal, their assignments to some particular features of the system (defects or edges). The VDOS are then calculated on some characteristic atomical sites by means of the recursion method in an harmonic formalism of the small amplitude oscillation theory. Firstly, a simple Born - von Kármán model fitted on the force constants of the perfect graphite is used in order to study nanotubes with or without defects. Our method is then made more consistent by using a semi-empirical atomical potential (REBO2) to directly calculate the force constants for each system after optimisation. Besides the characterization of several point defects likely to be found in tubes, we show the capability of REBO2 to predict coherent phonon modes in nanoribbons and nanotubes. Stone-Wales defect, vacancy, bivacancy, a pentagonal-heptagonal intermolecular junction, a capped nanotube, an isotopic defect and haeckelite structures are investigated in our framework.

Ph.D. thesis in Physical Sciences

September 2nd 2009

Centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement

Advisor : Prof. Philippe Lambin

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier très chaleureusement le professeur Philippe Lambin de m'avoir donné l'opportunité de réaliser une thèse de doctorat sous sa tutelle. Votre confiance m'a permis de fournir un travail autonome ponctué de discussions scientifiques bien souvent salutaires.

Je voudrais ensuite exprimer ma gratitude au professeur Paul Thiry ainsi qu'aux docteurs Jean-Louis Sauvajol, Luc Henrard et Hakim Amara d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci pour votre lecture soignée et l'attention que vous avez portée à mon travail.

Mes plus sincères remerciements vont également à Vincent Meunier qui m'a permis de passer un mois au Laboratoire National d'Oak Ridge, TN. Même si nous n'avons pas eu l'opportunité d'arriver au bout de tous nos projets, j'ai pu retirer énormément de ce voyage en terres américaines tant au niveau scientifique que personnel.

Ma reconnaissance va au professeur Jean-Pol Vigneron pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Physique du Solide. Je tiens à y associer tous les membres du labo que j'ai eu l'occasion de côtoyer et qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ma thèse de doctorat. Merci à toi Hakim, pour ta présence, ta disponibilité et ton inébranlable optimisme qui m'ont énormément aidé à mes débuts. Mes pensées vont également à Fred, Nico, Marie, Cédric, Fred, Patrick, Luc, Sylvain, Jeff, Alex ainsi qu'à nos deux Isabelle pour leurs supports logistiques. Enfin, je remercie le FRS-FNRS pour son soutien financier.

Il n'est pas de travail de cette ampleur sans découragements, coups de stress, énervements mais heureusement aussi, fierté du labeur accompli et satisfaction pour la richesse de l'apprentissage. J'ai toujours pu compter sur ma famille pour m'encourager, me soutenir ou simplement compatir. Alors, papa, maman, Stéphanie mais aussi à leurs manières Caroline, Jonas et Matteo, merci pour tout !

Je garde très précieusement ce dernier paragraphe pour exprimer toute mon affection à Bénédicte. C'est au jour le jour que ma thèse a avancé et je te remercie de m'avoir écouté, conseillé et soutenu tout ce temps sans faiblir.

Table des matières

Introduction	1
1 Description des nanosystèmes de carbone étudiés	5
1.1 Les nanotubes	6
1.1.1 Description et propriétés	6
1.1.2 Représentation physique et construction mathématique	10
1.2 Les nanorubans	14
1.2.1 Brève description de leurs propriétés	14
1.2.2 Représentation physique et construction mathématique	14
2 Eléments théoriques	17
2.1 Approximation harmonique des équations de la dynamique cristalline	18
2.1.1 Théorie générale	18
2.1.2 Cas particulier : les potentiels de paires	22
2.2 La densité d'états vibrationnels et sa composante locale	25
2.2.1 La méthode de récursion appliquée au calcul d'une densité locale d'états	25
2.2.2 Illustration d'un calcul de densité locale d'états vibrationnels par la méthode de récursion	29
3 Première approche : potentiel de paires de Born - von Kármán	33
3.1 Description du potentiel	34
3.2 Description des systèmes étudiés	36
3.3 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats	40
3.3.1 Systèmes parfaits	40
3.3.2 Systèmes avec défauts	41
3.4 Conclusions	52

4 Deuxième approche : le potentiel REBO2	55
4.1 Description du potentiel	56
4.2 Calcul numérique des tenseurs de constantes de force et construction de la matrice dynamique	57
4.3 Les nanorubans de carbone	60
4.3.1 Description des systèmes étudiés	60
4.3.2 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats . . .	61
4.3.3 Conclusions	71
4.4 Les nanotubes de carbone	73
4.4.1 Description des systèmes étudiés	73
4.4.2 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats . . .	76
4.4.3 Comparaisons avec une méthode <i>liaisons fortes</i>	115
4.4.4 Résumé	118
4.4.5 Conclusions	121
Conclusions générales et perspectives	123
Annexe	129
Bibliographie	133

Introduction

Contexte du travail

Au cours des vingt dernières années, la nanophysique s'est vue projetée sur le devant de la scène en raison de l'intérêt considérable de la communauté scientifique mondiale à son égard. Les efforts de recherche concédés conduisent à de nombreuses découvertes complétant rapidement la liste déjà impressionnante des propriétés physico-chimiques des nanomatériaux. Quelques applications technologiques ont d'ailleurs déjà vu le jour, que ce soit dans la création de matériaux composites, ou bien dans ce qu'on pourrait dénommer la nano-électronique. De nos jours, le mot *nano* est pratiquement passé dans le langage courant tant le monde nanoscopique semble susciter l'intérêt du grand public. *Nano* définit l'ensemble des systèmes physiques dont au moins une des dimensions ne dépasse pas cent nanomètres. On parle alors de films minces, de nanofils ou d'îlots quantiques selon le nombre de dimensions périodiques (2D, 1D, 0D). Le graphène, les nanotubes et nanorubans et les fullerènes forment les exemples les plus marquants au sein des systèmes carbonnés. L'idée de confiner une ou plusieurs dimensions conduit inéluctablement à une quantification supplémentaire des états électroniques qui tranche avec leurs définitions dans les systèmes périodiques 3D si bien connues depuis Félix Bloch (1905-1983). La cassure de la périodicité inhérente aux nano-objets a ouvert la route vers une science pleine de promesses, riche en phénomènes physiques passionnants.

Le système pionnier en la matière, qu'on retrouve à la base de l'engouement pour le monde nanoscopique, est le nanotube de carbone. Il a été longuement étudié théoriquement sous sa forme parfaite et isolée, laissant entrevoir des propriétés surprenantes. Il n'est cependant pas évident d'affirmer que les méthodes de synthèse expérimentales permettent de concevoir de tels nanotubes isolés et bien souvent, il faudra compter avec l'apparition d'imperfections au niveau atomique, en général sous la forme de défauts ponctuels. Or, les défauts, bien qu'étant fortement localisés sur quelques sites atomiques, entraînent de grosses modifications des propriétés de transport, mécaniques ou autres, de par la géométrie unidimensionnelle des tubes. De nombreux travaux ont d'ailleurs démontré précisément l'impact qu'ont de telles brisures de symétrie sur les propriétés des nanotubes. La clé de voûte de ces recherches vient de la mise au point de

techniques expérimentales efficaces pour la caractérisation des échantillons. Dans cette optique, la simulation numérique est un outil important de soutien car elle permet d'aider à l'interprétation souvent difficile des résultats expérimentaux.

Quelques chercheurs ont tenté de répondre à la nécessité de parvenir à sonder les nanotubes en usant d'une approche directe, basée sur l'imagerie de défauts par microscopie électronique à très haute résolution [1]. Les résultats obtenus ont démontré combien l'entreprise s'avère délicate et incertaine¹. Une autre manière d'aborder le problème passe par l'utilisation de techniques indirectes qui, au lieu d'imager directement le défaut, tentent de faire ressortir les effets qu'il produit sur son environnement. Nous voulons faire référence ici plus particulièrement aux spectroscopies qui permettent de sonder les modes de phonons des échantillons. L'idée de base de ces techniques est très facile à comprendre puisqu'il est évident qu'un mode propre local d'oscillation dépend très fortement de l'arrangement atomique de la structure. En conséquence, la présence d'un défaut est susceptible d'être soulignée par la mesure d'un spectre lié aux modes de phonons du système étudié. Quelques techniques expérimentales sont capables de réaliser de telles mesures sur le graphite parfait : la spectroscopie Raman [4], la diffusion inélastique de neutrons [5], le HREELS (*high resolution electron lost spectroscopy*) [6,7], la spectroscopie infrarouge [8] et la diffusion de rayons X [9]. De ces cinq techniques expérimentales, la spectroscopie Raman est la plus répandue en ce qui concerne la caractérisation des nanotubes. Pour ces systèmes, on remarque que lorsque la longueur d'onde incidente ou diffusée inélastiquement permet d'opérer une transition électronique entre deux singularités de van Hove, la section efficace Raman est amplifiée à un point tel que des spectres de tubes individuels peuvent être obtenus. L'idée d'étudier des défauts avec cette spectroscopie est donc tout à fait plausible. De nombreuses études théoriques et expérimentales se sont d'ailleurs penchées sur la caractérisation de traces vibrationnelles de défauts dans les spectres Raman depuis 2003 [10–16]. En général, les nanotubes sont des systèmes difficiles à sonder car d'une part il faut que le signal émis par un tube soit suffisant que pour être détecté et d'autre part, si le faisceau incident a une ouverture trop large, il peut exiger plusieurs nanotubes régulièrement ordonnés.

En marge de ces techniques peu locales, le STM (*scanning tunneling microscopy*) fait figure de candidat très sérieux car il permet de sonder localement les systèmes pour autant qu'un courant tunnel puisse naître entre la pointe et l'échantillon. L'intensité du courant tunnel est mesurée en tous points de l'échantillon à potentiel appliqué constant. Il en ressort une carte liée à la densité d'états électroniques de l'échantillon à l'énergie sondée par la pointe. Les quelques études théoriques qui se sont penchées sur l'imagerie STM des défauts dans les systèmes carbonés démontrent qu'il existe une image propre

¹L'amélioration de la technique laisse tout de même présager une nette évolution dans un avenir proche grâce aux corrections d'aberrations de la microscopie électronique par transmission [2,3].

à chaque défaut. L'article de H. Amara *et al.* [17] est un bon exemple du type d'images susceptibles d'être observées, dans ce cas pour le graphène. Ces prédictions, réalisées sur base d'un modèle théorique simple [18], sont précieuses pour l'interprétation des images expérimentales car des effets électroniques et de convolution géométrique pointe-échantillon rendent souvent les résultats difficiles à appréhender.

Un second mode de fonctionnement du STM, connu sous le nom de STS (*scanning tunneling spectroscopy*), consiste à sonder chaque site atomique particulier en enregistrant l'intensité du courant tunnel en fonction du potentiel appliqué. L'information pertinente provient alors de la dérivée du courant par rapport au potentiel (conductance) qui est proportionnelle à la densité d'états électroniques, en première approximation du régime élastique. Cette technique a déjà été utilisée pour souligner les effets de bords et de jonctions entre les nanotubes [19] et a même été améliorée pour permettre une identification des défauts dans les matériaux nanoscopiques [20]. Dans le même ordre d'idées, le régime inélastique de la spectroscopie STS est tout aussi intéressant et riche de promesses. On peut en observer les effets lorsque le potentiel égale l'énergie d'un phonon capable d'être couplé avec les électrons. A l'échelle quantique, cela revient à ouvrir un canal supplémentaire de courant tunnel qui implique une augmentation du courant plus importante pour une même variation de potentiel. En conséquence, la conductance subit une variation brusque marquée par un pic dans le spectre de la dérivée seconde du courant par le potentiel. Il est donc possible de réaliser une étude locale des modes de phonons susceptibles d'être excités par les électrons. Cette spectroscopie, connue sous le nom de STM-IETS (*inelastic electron tunneling spectroscopy*), est néanmoins difficile à mettre en oeuvre car elle exige des températures de l'ordre de dix Kelvin ou moins afin d'éviter que des modes de phonons ne soient déjà excités. Le phénomène a été étudié notamment sur des molécules simples du type C_2H_2 , C_2HD et C_2D_2 [21,22] et des modèles théoriques ont été proposés pour tenter d'expliquer et de prévoir les spectres IETS [23–25] à partir d'un modèle *relativement simple* [26]. La première étude réussie sur des nanotubes de carbone date de 2004 [27], complétée par de très bonnes mesures réalisées la même année sur le graphite (*highly oriented pyrolytic graphite*) [28].

Plusieurs techniques sont donc susceptibles de permettre la caractérisation des défauts dans les tubes. Quelques questions peuvent dès lors venir à l'esprit. Quelle spectroscopie est susceptible d'offrir les résultats les plus aboutis? Est-il nécessaire d'utiliser des techniques à précision atomique (STM) pour étudier des défauts ou bien est-ce qu'une approche moins locale (du type Raman) est suffisante? Enfin, est-ce que la mesure de modes de phonons sera de meilleure qualité que des mesures d'états électroniques? C'est à cette dernière question que nous comptons apporter un élément de réponse par la recherche systématique de signatures vibrationnelles susceptibles de correspondre sans ambiguïté à chaque défaut ponctuel. Pour ce faire, nous avons calculé

des spectres de densité locale d'états vibrationnels à partir de la *théorie des petites oscillations* couplée à une résolution par la méthode de récursion. Bien que cette méthode exige de très grands systèmes pour éviter les effets de bords et converger correctement, elle n'est en rien handicapante pour des géométries unidimensionnelles comme les nanotubes de carbone et les nanorubans dont le nombre d'atomes augmente linéairement avec la taille.

Plan de la dissertation

Notre manuscrit propose tout d'abord une description succincte des propriétés physiques et de la représentation mathématique des nanotubes et des nanorubans de carbone. Vient ensuite un développement détaillé des éléments de théorie nécessaires à la bonne compréhension de notre travail. Ce formalisme est alors appliqué à l'étude des défauts dans les tubes avec un modèle d'interaction simple basé sur une approche empirique. L'idée est de nous familiariser avec le problème et les outils essentiels tout en donnant de premières informations qualitatives sur les propriétés vibrationnelles des défauts. Une seconde approche plus rigoureuse, avec l'emploi d'un potentiel semi-empirique, est alors proposée. Des efforts ont été réalisés pour tenter de montrer l'adéquation de ce potentiel et sa capacité à prédire raisonnablement les modes de phonons dans les nanorubans et les nanotubes de carbone. Cela fait, nous nous penchons sur la question de savoir si des signatures vibrationnelles peuvent être mises en évidence pour les défauts dans les nanotubes de carbone. Une conclusion générale est proposée en fin de travail pour faire le point sur les résultats présentés dans notre thèse.

Chapitre 1

Description des nanosystèmes de carbone étudiés

Le but de ce présent chapitre est d'introduire et de broser une description globale des propriétés des nanotubes et des nanorubans de carbone.

1.1	Les nanotubes	6
1.1.1	Description et propriétés	6
1.1.2	Représentation physique et construction mathématique	10
1.2	Les nanorubans	14
1.2.1	Brève description de leurs propriétés	14
1.2.2	Représentation physique et construction mathématique	14

1.1 Les nanotubes

Définition dans le langage courant

Nanotube de carbone ou nanotube, (nm) : longue structure cylindrique de graphite, de quelques nanomètres seulement de diamètre, alliant la légèreté à une grande résistance mécanique et à une bonne conductivité électrique. [source : larousse]

1.1.1 Description et propriétés

Il est de coutume de citer Sumio Iijima comme le père du nanotube suite à son article de 1991 décrivant des *microtubules hélicoïdaux de carbone* [29]. La découverte à proprement parler doit pourtant revenir à Radushkevich et Lukyanovich qui en 1952 ont publié les toutes premières images TEM (*transmission electron microscopy*) de nanotubes de carbone d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre dans le *Journal of Physical Chemistry* (soviétique) [30]. Le véritable engouement de la communauté scientifique pour les nanotubes ne s'est fait cependant qu'après la publication des images en microscopie électronique de S. Iijima¹. Dans son article, il décrit la préparation *d'un nouveau type de structure carbonée finie constituée de tubes ressemblant à des aiguilles*. Plus concrètement, on peut décrire un nanotube mono-feuillet comme une structure formée à partir d'atomes de carbone hybridés en sp^2 organisés en un réseau hexagonal. Les hexagones composent une surface mono-atomique qui est enroulée sur elle-même en forme de cylindre. Ces cylindres ont une base de quelques nanomètres (nm) de haut pour une longueur pouvant atteindre le micron (μm). Ils sont donc de 1.000 à 10.000 fois plus longs qu'ils ne sont hauts. En général, le nanotube est fermé à ses deux extrémités par deux demi-fullerènes. L'image de la figure 1.1 montre un cluster de carbone d'où on peut voir pointer trois nanotubes. Les nanotubes peuvent aussi bien s'enrouler l'un au-dessus de l'autre et former un nanotube dit multi-feuillets. Chaque tube mono-feuillet de la structure interagit alors avec ses voisins par des interactions à longue portée de type van der Waals. Ces dernières sont également à l'origine de l'organisation des nanotubes en fagots lorsque plusieurs sont mis en contact (voir images b) et c) de la figure 1.1). Dans un fagot, les tubes dont le diamètre mesure 10 Å ou moins se comportent comme des cylindres rigides, tandis que les tubes de plus de 25 Å de diamètre s'aplanissent les uns sur les autres jusqu'à former une structure en nid d'abeilles [33]. Pour les tubes de diamètre intermédiaire l'effet nid d'abeilles est plus ou moins marqué. L'intérêt porté aux nanotubes de carbone vient de leurs surprenantes propriétés physico-chimiques liées directement à leur géométrie particulière. Ils sont de très bons conducteurs de courant

¹Ce fait est exposé et détaillé dans un papier de M. Monthieux et V.L. Kuznetsova [31]

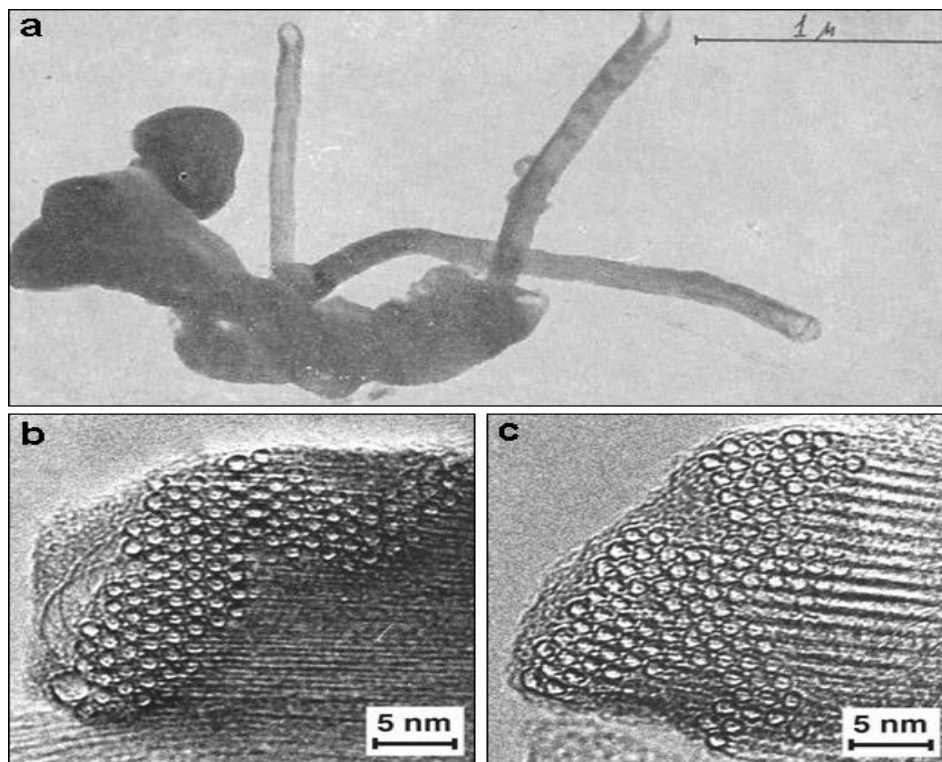


FIG. 1.1: a) Première image TEM d'un cluster de carbone auquel sont rattachés trois nanotubes [30]. b) et c) Deux images TEM actuelles de fagots de nanotubes sur lesquelles on peut très bien observer leurs formes cylindriques [32]. Remarquons la différence entre les échelles des images, celles du bas étant presque soixante fois plus précises que celle du haut.

et de chaleur mais ils offrent également des propriétés mécaniques étonnantes. En voici une description succincte en quelques points.

Propriétés électriques :

A température ambiante, tout nanotube (parfait) conduit le courant sous une différence de potentiel suffisante. Cependant, selon l'orientation des hexagones de la surface du tube, la structure sera soit un conducteur, soit un semi-conducteur². Le nanotube surclasse les semi-conducteurs en silicium d'un facteur 70 en terme de conductivité électronique et il a détenu le record absolu de la mobilité électronique entre 2004 et 2008 avec une valeur de $100.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [34]³. Il faut également rajouter que les nanotubes de carbone se comportent de manière exemplaire lorsqu'ils sont incorporés dans des polymères ou des céramiques. De par leurs dimensions et leur très bonne conductivité, ils diminuent rapidement la résistivité des matériaux, même à très faible concentration.

²On peut facilement arriver à cette conclusion en utilisant la méthode dite de *zone-folding* à partir de la relation de dispersion du graphène où on considère le nanotube comme une feuille de graphène enroulée dont les états électroniques sont contraints à une dimension spatiale. Même si elle ne tient pas compte de la courbure des tubes, elle reste quantitativement correcte.

³Le nouveau record appartient aujourd'hui au graphène avec $200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35,36].

Or, plus la quantité de dopant ajoutée est faible, moins le matériau hôte subira de changements indésirables, principalement au niveau mécanique. Le nanotube sera sans doute très apprécié dans ce type d'applications.

De par sa géométrie spécifique, le nanotube est un excellent dispositif à émission de champ. Il est en effet capable de générer au bout de sa pointe un champ électrique local de 500 à 1.000 fois le champ appliqué, soit une valeur de l'ordre de grandeur du rapport longueur/hauteur. Plus il sera long, meilleur sera le rapport. Le nanotube atteint des densités de courant émis de l'ordre de 4 A/cm^2 , 400 fois supérieures à la densité nécessaire pour permettre la projection d'images (*flat panel emission displays*). Il fournit de plus une émission stable et possède un long temps de vie. [37]

Les nanotubes possèdent des propriétés supraconductrices à très basses températures. Il a été montré, par exemple, que des tubes mono-feuillets d'un diamètre de 0.4 nm deviennent supraconducteurs à des températures de l'ordre de 15 Kelvin [38]. Cette température de transition s'abaisse à 0.55 Kelvin pour des fagots de nanotubes [39].

Propriétés mécaniques :

Malgré la petite taille des nanotubes de carbone et la difficulté d'en mesurer les propriétés mécaniques, des mesures expérimentales de leurs modules de Young ont pu être réalisées à l'aide d'un TEM il y a un peu plus d'une dizaine d'années. Des mesures avec une pointe AFM ont ensuite confirmé que la gamme des valeurs s'étend de 400 à 4000 GPa, pour une valeur moyenne d'environ 1 TPa^4 . Le module de Young est sensible aux défauts dans le réseau cristallin [40] car il dépend principalement de l'intensité et du nombre de liaisons carbone-carbone. La résistance mécanique d'un tube dépend donc de la qualité de la méthode utilisée pour le créer. En général, les matériaux à grand module de Young, c'est-à-dire ceux sur lesquels *il faut tirer fort pour les allonger peu*, sont durs et peu flexibles dans la direction perpendiculaire à l'application de la force. Les nanotubes sont pour leur part extrêmement flexibles et possèdent une grande résilience⁵. [41]

Module de Young, flexibilité, résilience sont les principaux points abordés lors d'une introduction globale sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone. On pourrait encore discuter de la torsion, la compression, ou autres, mais cela nous mènerait trop loin.

Propriétés thermiques :

La capacité d'un solide à transporter de la chaleur se mesure par la conductivité thermique. Elle lie le gradient thermique au flux de chaleur dans le système. Pour les

⁴Les modules de Young de solides covalents sont de l'ordre de 100 GPa.

⁵Ils ont besoin d'une grande quantité d'énergie par unité de surface pour se briser.

nanotubes de carbone, la chaleur se diffuse principalement par conduction phononique, les électrons jouant à hauteur de 1% dans la conductivité totale [42]. Tout comme pour les propriétés mécaniques, la petite taille des tubes rend difficile les mesures directes de la conductivité thermique. C'est en général par le biais de simulations numériques qu'on peut avoir accès à cette donnée. Cependant, les résultats sont très dispersés et les chercheurs hésitent encore entre des valeurs comprises entre 18 et $60 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des tubes mono-feuillets isolés à température ambiante [43]. Une valeur anormalement élevée de $66,0 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a été calculée et il semble que vers une centaine de Kelvin, la conductivité thermique pourrait monter jusqu'à $370 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [44]. Les mesures expérimentales de leur côté donnent des valeurs de l'ordre de $2,0 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des fagots de nanotubes mono-feuillets et $30,0 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour des nanotubes multi-feuillets. En toute généralité, on peut se rendre compte que les structures cristallines formées à partir d'atomes de carbone possèdent de bonnes propriétés thermiques. Le diamant en est peut-être la meilleur illustration puisqu'il possède une conductivité thermique principalement phononique pouvant atteindre les $21,0 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en laboratoire [45]. Les nanotubes ne sont donc pas les seuls à très bien conduire l'énergie thermique. Cependant, leur forme particulière leur confère un bon avantage quand il s'agit de doper les propriétés thermiques de certains matériaux. On remarque par exemple qu'introduire à peine 1% de nanotubes dans des résines époxydes permet de doubler leur conductivité thermique, ce qui fait du nanotube le candidat idéal pour la création de matériaux composites conduisant la chaleur. Qu'il soit un bon conducteur de chaleur conforte dans l'idée de l'utiliser comme dispositif nanoscopique (*nano device*) de par la stabilité et les performances qu'il sera susceptible d'offrir.

Propriétés chimiques :

La chimie du nanotube est très complète et très riche. Elle s'occupe entre autre de la création et de la purification des tubes, de leur fonctionnalisation ainsi que de l'élaboration de méthodes servant à les caractériser. Le nanotube en tant que structure formée à partir de carbones hybridés en sp^2 possède, de par sa courbure, une réactivité chimique comprise entre celle du graphène et celle des fullerènes. Une manière d'augmenter la réactivité passe par la création de défauts pour générer des sites d'interaction préférentiels avec l'environnement du tube. La possibilité de fonctionnaliser les tubes en venant y greffer des molécules aux propriétés particulières offre alors de nouvelles opportunités. En effet, coupler les propriétés spécifiques du tube à celles d'autres molécules élargit grandement le spectre d'applications des nanotubes. Citons par exemple la possibilité d'accrocher des molécules photosensibles aux tubes afin de permettre le transfert photo-induit d'électrons. Le courant d'électrons généré ainsi à partir de l'énergie radiative fait penser au mécanisme des panneaux solaires mais à l'échelle nanoscopique [46,47].

En bref :

Que ce soit pour les utiliser directement ou bien pour les incorporer dans différents matériaux, les nanotubes offrent un potentiel énorme d'applications. Pour autant qu'on puisse les manipuler à volonté, ils font de parfaits candidats pour la nano-électronique (transistors, nano fils électriques, *etc.*), la protection thermique, le renfort mécanique, le stockage de l'énergie, et autres. Dans les années à venir, nous les retrouverons dans les secteurs du transport, du spatial, de la construction, de l'électronique, du sport, de la médecine, du textile, ...

1.1.2 Représentation physique et construction mathématique

Au-delà de toutes les considérations techniques concernant les nanotubes, les physiciens ont dû trouver une méthode pour se représenter un nanotube afin de pouvoir l'étudier théoriquement. La manière la plus répandue de le présenter est de le construire à partir d'une feuille de graphène. Découpée soigneusement selon une direction donnée et avec une largeur fixée, le plan de graphène présente deux bords parallèles qu'il suffira de coller l'un à l'autre pour générer un cylindre parfait. La figure 1.2 présente clairement la situation. Les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs de base du réseau cristallin du graphène, ici représentés sur un atome quelconque de la figure (un noeud particulier du réseau). En choisissant un couple d'entiers (n, m) , on se fixe les coordonnées d'un second noeud du réseau. Le vecteur $\vec{C}_h$ qui lie ces deux derniers est appelé vecteur chiral. Sa norme correspond au futur périmètre du nanotube. En partant du noeud d'origine et en suivant la direction perpendiculaire au vecteur chiral jusqu'à rencontrer un noeud équivalent au premier, on dessine le vecteur $\vec{T}$ dont la norme donne la longueur de la future cellule unité le long de l'axe du tube. Il reste ensuite à tracer les deux lignes parallèles en pointillé dans le sens de $\vec{T}$ et à sélectionner juste les atomes présents entre ces deux lignes. Finalement, en enroulant les atomes restants autour de la direction donnée par $\vec{T}$, soit en faisant coïncider les deux lignes en pointillé, on forme le tube.

Il faut trois données pour générer un nanotube avec cette méthode : la distance carbone-carbone (d_{C-C}) qui permettra de connaître la norme des vecteurs de base du réseau du graphène (la direction est donnée par la géométrie du réseau) et les valeurs du couple (n, m) , appelés indices du tube⁶. Comme en général d_{C-C} vaut 1,42 Å, tout nanotube peut être caractérisé entièrement par ses indices. Le tableau 1.1 présente les principaux paramètres des nanotubes de carbone. Il y apparaît clairement que tous les paramètres peuvent être définis à partir des seuls indices (n, m) . Remarquons que par la symétrie du réseau hexagonal, on peut se cantonner à un couple d'indices tels

⁶Aussi appelés indices d'Hamada.

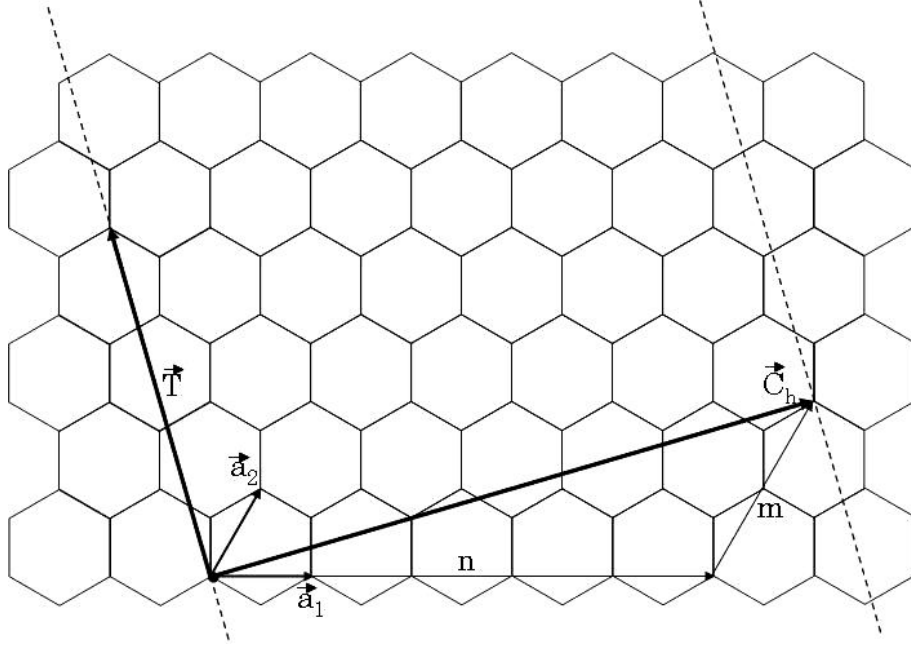


FIG. 1.2: Plan de graphène découpé selon une direction donnée par les indices (n, m) du tube. En collant soigneusement les deux bords en pointillé l'un à l'autre, on génère un cylindre dont l'axe est perpendiculaire au vecteur chiral ($\vec{C}_h$).

que $-\frac{n}{2} \leq m \leq n$ pour générer toutes les géométries de tubes existants. Une autre convention peut être de s'imposer le couple (n', m') avec $n' \geq 0$ et $m' \geq 0$. Il est possible de passer d'un jeu d'indices à l'autre en utilisant $n' = -m$ et $m' = n + m$ pour autant que m soit négatif.

Il existe trois catégories de tubes selon que les couples d'indices sont de type (i, i) , $(i, 0)$ ou (i, j) avec $i \neq j \neq 0$. On parle respectivement de tubes *armchairs*, *zigzags* ou chiraux. Le nanotube formé à partir de l'exemple de la figure 1.2 est un tube chiral $(5, 2)$ présenté à la figure 1.3. Sur cette même figure, deux autres exemples $((5, 5))$ et $((5, 0))$ illustrent les cas *armchair* et *zigzag*. Notons que le terme *armchair* vient de cette succession de traits horizontaux et obliques (rouges) qui donnent l'impression de se retrouver face à des *fauteuils*. Le terme *zigzag* vient naturellement des *zigzags* des traits rouges.

Symbole	Description	Expression (valeur)
d_{C-C}	Distance entre deux atomes de carbone voisins	$(1.42 \text{ \AA})$
a	Norme des vecteurs de base du réseau direct	$a = \sqrt{3}d_{C-C} \text{ (} 2.46 \text{ \AA)}$
$\vec{a}_1 \quad \vec{a}_2$	Vecteurs de base du réseau direct	$a(1,0,0) \quad a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$
$\vec{C}_h$	Vecteur chiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (-\frac{n}{2} \leq m \leq n)$
L	Norme de $\vec{C}_h$	$L = \vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$
d_t	Diamètre du tube	$d_t = \frac{L}{\pi}$
θ	Angle chiral	$\theta = \arccos(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}})$
d_R	Plus grand commun diviseur	$\text{pgcd}(2n+m, 2m+n)$
$\vec{T}$	Vecteur de translation	$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$ $t_1 = -\frac{2m+n}{d_R} \quad t_2 = \frac{2n+m}{d_R}$
T	Norme de $\vec{T}$	$T = \vec{T} = \frac{\sqrt{3}L}{d_R}$
N_C	Nombre d'atomes de carbone par cellule unité	$N_C = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} = \frac{4L^2}{a^2 d_R}$

TAB. 1.1: Tableau reprenant les principaux paramètres des nanotubes de carbone. Les trois premières lignes décrivent le réseau du graphène qui sert de base à la construction des nanotubes.

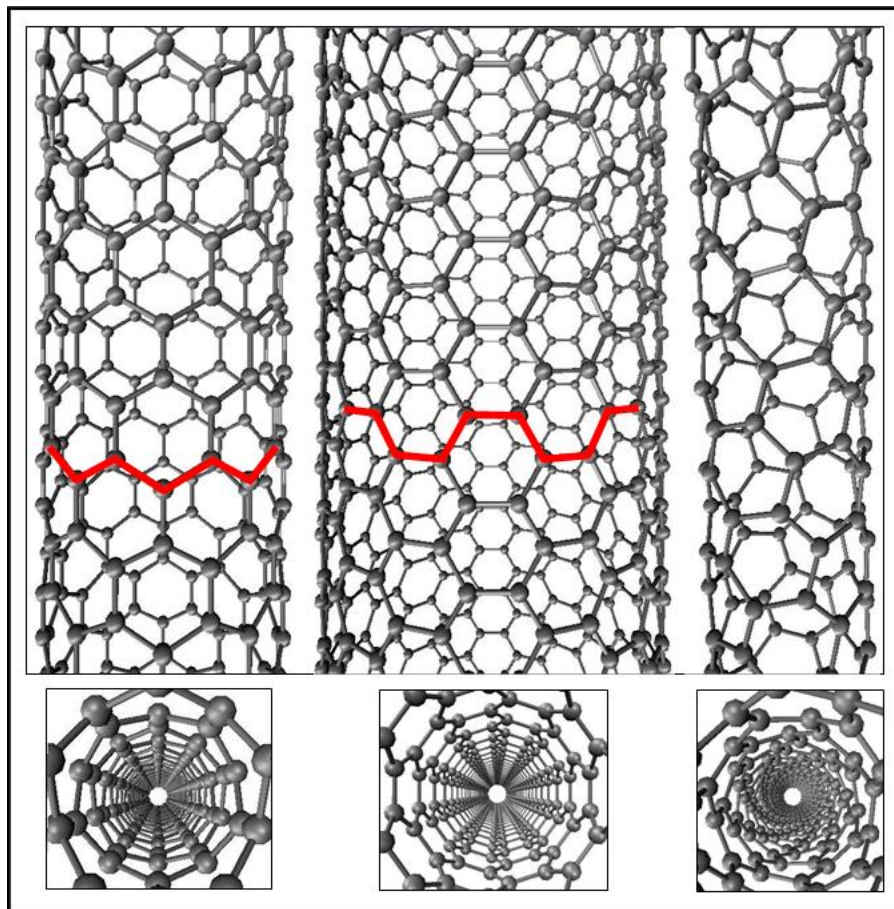


FIG. 1.3: Images représentant, de gauche à droite, le tube zigzag (5,0), le tube armchair (5,5) et le tube chiral (5,2).

1.2 Les nanorubans

1.2.1 Brève description de leurs propriétés

S'il fallait décrire les nanorubans en un mot, on pourrait les définir comme des nanotubes déroulés. Ce sont en effet de longues feuilles de graphène mesurant à peine quelques nanomètres de large (voir figure 1.4). Ces systèmes ont commencé à être étudiés théoriquement vers la moitié des années nonante. Les premiers résultats [48,49] ont montré que la présence des bords offre un endroit de prédilection où certains états électroniques sont très localisés. Ceux-ci confèrent à la structure des propriétés physico-chimiques très intéressantes comme une très bonne réactivité chimique [50] ou encore une prédisposition au transport d'électrons avec spin polarisé [51,52]. Le nanoruban est pourtant principalement étudié pour ses incroyables propriétés de transport électronique. D'ailleurs, l'idée d'en faire un composant primaire de dispositifs de mémoire basée sur le spin électronique [52] fait son chemin. Des nanorubans ont déjà pu être obtenus expérimentalement en les découpant à l'aide d'une pointe STM sur la surface d'échantillons de graphite [53] (voir la figure 1.5). Tout comme leurs homologues cylindriques, ils semblent promus à un riche avenir technologique.

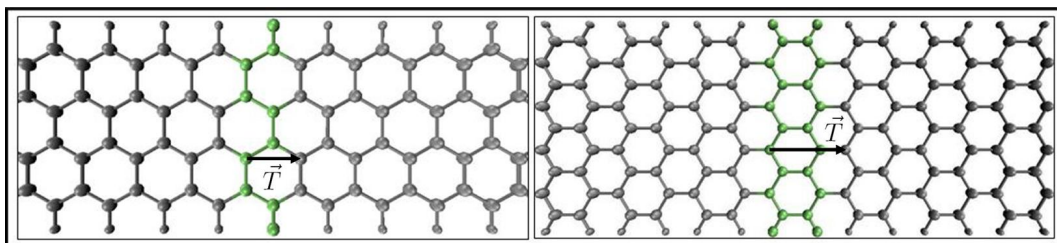


FIG. 1.4: Représentation de deux nanorubans de chiralité différente : zigzag $N = 4$ (à gauche) et armchair $N = 9$ (à droite). Le motif est mis en évidence sur chacun des rubans et $\vec{T}$ représente le vecteur translation. Notons que les bords sont tous saturés par des atomes d'hydrogène.

1.2.2 Représentation physique et construction mathématique

Bien qu'en réalité, les nanorubans peuvent avoir des bords de n'importe quelle chiralité, on ne considère généralement que les bords *armchair* et *zigzag*. Cette restriction facilite grandement leur construction. La figure 1.2 permet de visualiser le plan de graphène et les directions $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ qui donnent les deux sens possibles pour la largeur d'un ruban. Remarquons que la convention reconnue pour la dénomination des rubans est contradictoire à celle utilisée pour les nanotubes. Pour les nanorubans, les termes *armchair* et *zigzag* réfèrent non pas à l'arrangement atomique le long du vecteur chiral

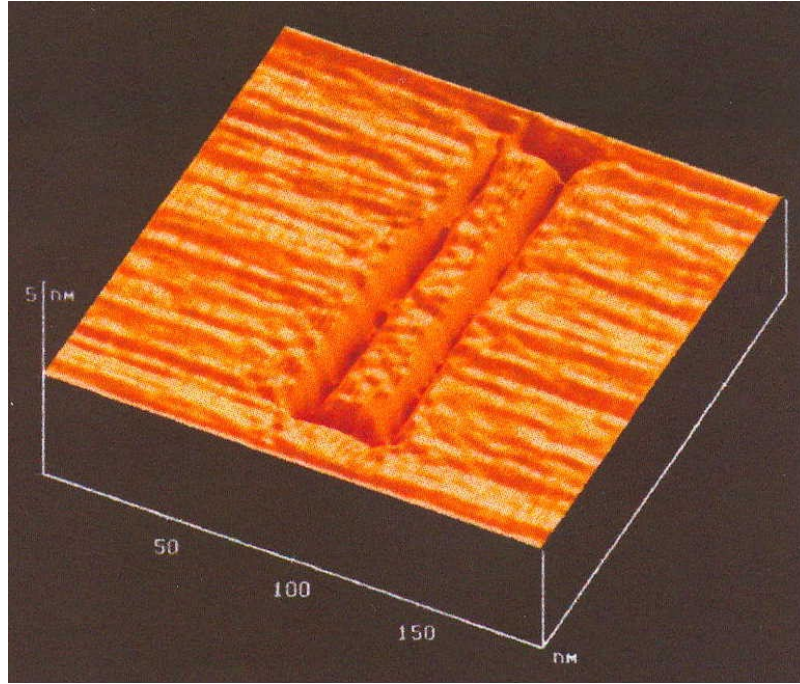


FIG. 1.5: Micrographie d'un ruban de dimensions $10 \times 150 \text{ nm}^2$ découpé par STM à la surface d'un échantillon de graphite. Selon sa largeur et son orientation, ce ruban d'épaisseur mono-atomique se comporte soit comme un transistor soit comme un conducteur, qui sont les deux éléments dont les circuits électroniques intégrés sont constitués. Copyright : KFKI, Budapest.

mais bien à la géométrie des bords qu'on recollerait pour construire le tube correspondant (en pointillé sur la figure 1.2). Concrètement, la largeur d'un ruban est déterminée par un nombre d'atomes N qui sont comptés le long des directions choisies. Dans le cas *zigzag*, N est compté dans la direction $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ tandis que dans le cas *armchair*, les atomes doivent être comptés le long du *zigzag* dans la direction grossière de $\vec{a}_1$. La direction perpendiculaire à la largeur donne le sens de la longueur le long de laquelle se répète un motif particulier à chaque ruban (voir figure 1.4). Les nanorubans sont donc des systèmes périodiques à une dimension entièrement caractérisés par un nombre d'atomes N . Afin de différencier les deux types de rubans, nous adopterons la convention N_{ar} pour les *armchairs* et N_{zz} pour les *zigzags*. Finalement, les liaisons pendantes des carbones des bords sont saturées par des hydrogènes pour offrir une meilleure stabilité à la structure.

Chapitre 2

Eléments théoriques

Dans cette partie est présentée la théorie nécessaire pour pouvoir aborder le concept de densité d'états vibrationnels (VDOS - *vibrational density of states*) et sa version locale.

2.1	Approximation harmonique des équations de la dynamique cristalline	18
2.1.1	Théorie générale	18
2.1.2	Cas particulier : les potentiels de paires	22
2.2	La densité d'états vibrationnels et sa composante locale . .	25
2.2.1	La méthode de récursion appliquée au calcul d'une densité locale d'états	25
2.2.2	Illustration d'un calcul de densité locale d'états vibrationnels par la méthode de récursion	29

2.1 Approximation harmonique des équations de la dynamique cristalline

Cette section établit les équations du mouvement de particules plongées dans un potentiel harmonique. La théorie est développée dans un cas général et dans le cas particulier d'un potentiel de paires.

2.1.1 Théorie générale

A. Equations du mouvement de particules plongées dans un potentiel harmonique

Soit une structure atomique possédant N atomes de coordonnées $\vec{r}_i, i \in \{1, 2, \dots, N\}$. Ces atomes sont plongés dans un potentiel V qui régit les interactions atome-atome et atome-nuage électronique. On impose donc un potentiel ne dépendant que de la position des atomes : $V = V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Il est possible de déterminer un ensemble de positions $\{\vec{r}_1^o, \vec{r}_2^o, \dots, \vec{r}_N^o\}$, dites positions d'équilibre, qui minimisent la fonction $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Nous pouvons alors décrire toutes les positions atomiques relativement à ces coordonnées à l'équilibre en définissant les vecteurs déplacements $\vec{u}_i, i \in \{1, 2, \dots, N\}$, tels que :

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i^o + \vec{u}_i, \quad (2.1)$$

qu'on peut réécrire pour chaque composante en particulier :

$$r_i^\alpha = r_i^{o\alpha} + u_i^\alpha, \quad (2.2)$$

où α décrit les trois composantes cartésiennes habituelles, (x, y, z) . Le potentiel est ensuite approximé au second ordre par un développement de Taylor autour des positions à l'équilibre :

$$\begin{aligned} V(r_1^{ox} + u_1^x, \dots, r_N^{oz} + u_N^z) &= V(r_1^{ox}, \dots, r_N^{oz}) \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{\partial V}{\partial u_i^\alpha} u_i^\alpha \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} u_i^\alpha u_j^\beta + \mathbf{0}(u^3), \end{aligned} \quad (2.3)$$

où les dérivées sont calculées à l'équilibre, c'est-à-dire pour $\vec{u}_i = 0 \ \forall i$. Le terme $V(r_1^{ox}, \dots, r_N^{oz})$ est le potentiel calculé à l'équilibre. Il peut être choisi égal à zéro car tout potentiel est défini à une constante près. Le potentiel au premier ordre est une

somme de termes $\frac{\partial V}{\partial u_i^\alpha}$ où chacun représente l'inverse de la force agissant sur l'atome i dans la direction α . Le système étant à l'équilibre, tous ces termes sont identiquement nuls. Par conséquent, la première correction non nulle à l'énergie potentielle est donnée par le terme quadratique. En se limitant au deuxième ordre, on réalise une approximation harmonique du potentiel avec des erreurs de l'ordre du cube des déplacements des atomes. Cette théorie, appelée *théorie des petites oscillations*, nécessite des vecteurs déplacements de faibles amplitudes pour rester dans le domaine harmonique. Pour la suite des développements, nous poserons :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}, \quad (2.4)$$

où K est un tenseur 3×3 plus connu sous le nom de tenseur de constantes de force. Il contient toutes les constantes de force qui décrivent les interactions entre deux atomes i et j . Ayant déterminé la forme du potentiel d'interactions du système, nous pouvons maintenant écrire l'équation de Lagrange afin d'en déduire les équations du mouvement :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_i^\alpha} \right) - \frac{\partial L}{\partial u_i^\alpha} = 0, \quad (2.5)$$

où $\dot{u}_i^\alpha$ représente la dérivée temporelle de u_i^α et L le lagrangien du système ($L = T - V$)¹. La résolution de l'équation (2.5) conduit à :

$$m_i \ddot{u}_i^\alpha + \sum_{j,\beta} K_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta = 0, \quad (2.6)$$

où m_i est la masse de l'atome i . Cette équation peut être écrite pour chaque atome i du système et chaque coordonnée α . Le système d'équations pour les inconnues u_i^α qui en découle est l'expression générale des équations du mouvement pour des particules plongées dans un potentiel harmonique.

B. Symétrie des tenseurs de force

Les tenseurs de force possèdent trois propriétés de symétrie importantes développées ci-après. La première permet de développer l'équation (2.5) afin d'en déduire (2.6). Les deux dernières découlent directement de cette dernière égalité (2.6).

Symétrie de Schwarz :

De l'égalité (2.4) et du théorème mathématique de Schwarz, on tire trivialement l'égalité :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = K_{ji}^{\beta\alpha}, \quad (2.7)$$

¹T étant l'énergie cinétique du système $\sum_{i,\alpha} \frac{m_i |\dot{u}_i^\alpha|^2}{2}$.

laquelle peut se réécrire plus simplement $K_{ij} = K_{ji}^t$,² où K_{ji}^t représente la transposée du tenseur K_{ji} . Cette égalité est facile à imposer au système et nous verrons plus bas qu'elle se retrouve naturellement dans la symétrie de la matrice dynamique.

Invariance de translation :

Les modes de translation sont des modes pour lesquels les atomes du système ne subissent aucune accélération et dont les déplacements se font de manière homogène dans les trois directions de l'espace. Dans l'équation (2.6), il suffit d'égaliser les termes $\ddot{u}_i^\alpha$ à zéro pour imposer un mouvement rectiligne uniforme aux atomes du système et de sélectionner une direction particulière $\vec{v}$ telle que $\vec{u}_i = \vec{v} \forall i$. Si $\vec{v}$ pointe dans la direction particulière d'un vecteur de base (β), il peut être mis en évidence et il disparaît dans le membre nul de l'équation. Reste finalement la condition :

$$\sum_j K_{ij}^{\alpha\beta} = 0, \quad (2.8)$$

qui est plus parlante lorsqu'on l'écrit sous la forme :

$$K_{ii} = - \sum_{j \neq i} K_{ij}, \quad (2.9)$$

où les tenseurs K_{ii} , dits diagonaux ou termes *on-site*, dépendent explicitement des tenseurs non-diagonaux K_{ij} . Cette condition, mieux connue sous le nom anglais d'*acoustic sum rule*, impose aux constantes de force de garantir des modes de translation parfaits³ lors de la résolution de l'équation (2.6).

En pratique, l'égalité 2.9 n'est pas automatiquement vérifiée par les tenseurs de force car il n'est pas évident de la leur imposer alors qu'ils sont chacun calculés individuellement via l'équation (2.4). De plus, se servir de cette règle après calcul est délicat car elle peut imposer des changements forts importants aux tenseurs, au risque de perdre la physique du potentiel utilisé. L'idée est donc de modifier le plus légèrement possible les tenseurs jusqu'à arriver à une égalité partielle satisfaisante et donc à des fréquences propres pratiquement nulles en Γ . Cette solution est réaliste pour de petits systèmes mais ne l'est pas pour les systèmes de très grandes tailles étudiés avec notre approche. Heureusement, le potentiel dont nous nous sommes servis (REBO2) respecte presque parfaitement l'égalité d'invariance de translation et nous n'avons donc pas dû l'imposer.

Invariance de rotation :

L'idée pour développer l'invariance de rotation est très similaire à celle de la translation. Elle est cependant plus délicate encore à mettre en oeuvre puisqu'elle dépend

²Il est à noter que cette égalité est vérifiée pour autant qu'on écrive les deux tenseurs dans la même base locale.

³Plus correctement, elle garantit des fréquences nulles pour les phonons acoustiques au point Γ .

spécifiquement de la symétrie de rotation de chaque système. En effet, pour générer les équations à utiliser, il faut déterminer les symétries du cristal étudié et, à partir de ces symétries particulières, imposer les invariances de rotation aux constantes de force. De plus, les difficultés à traiter les systèmes de grandes tailles entrent en jeu également. Comme nous ne nous sommes pas servis de ces équations d'invariance, nous ne les développerons pas en détail ici. Cependant, un développement détaillé de la méthode utilisée pour dériver les équations générales pour les nanotubes de carbone peut être trouvé dans l'article de D. Gunlycke *et al.* [54].

C. Solution harmonique des équations du mouvement

Ayant donné toutes les invariances entrant en jeu avec les tenseurs de constantes de force, nous pouvons continuer la résolution de l'équation (2.6). Afin de rester consistant avec notre approximation quadratique, nous lui imposerons une solution harmonique du type exponentielle imaginaire :

$$u_i^\alpha = \frac{U_i^\alpha}{\sqrt{m_i}} e^{-i\omega t}. \quad (2.10)$$

Remplacer u_i^α dans l'équation (2.6) par (2.10) mène à :

$$\sum_{j,\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta = \omega^2 u_i^\alpha, \quad (2.11)$$

où on a posé :

$$D_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{K_{ij}^{\alpha\beta}}{\sqrt{m_i m_j}}. \quad (2.12)$$

Dans cette dernière égalité, D est la matrice dynamique du système. C'est une matrice $3N \times 3N$ dont les éléments D_{ij} contiennent toute l'information sur les interactions entre les atomes i et j . Le système d'équations (2.11) est un problème aux valeurs propres pour ω^2 . Il y a $3N$ valeurs propres et vecteurs propres (à $3N$ composantes) à calculer qu'on peut labelliser par ν : $\{\omega_1^2, \dots, \omega_\nu^2, \dots, \omega_{3N}^2\}$. La matrice dynamique étant symétrique par construction (voir propriété (2.4) et équation (2.12)), ses valeurs propres et vecteurs propres sont donc réels. Il peut cependant arriver que ω^2 soit négatif. Dans ce cas, ω est imaginaire pur et l'oscillation n'est pas un mode propre du système physique. Le cristal est dit thermodynamiquement instable selon le potentiel utilisé. En prenant la partie réelle de la solution (2.10), c'est-à-dire la solution physiquement acceptable, on peut calculer les vecteurs déplacements de tous les atomes pour chaque valeur propre ν . On obtient au final une oscillation globale de la structure à une fréquence ω_ν :

$$\vec{u}_{\nu,i} = \frac{\vec{U}_{\nu,i}}{\sqrt{m_i}} \cos(\omega_\nu t). \quad (2.13)$$

Cette expression pour $\vec{u}_{\nu,i}$ est la solution harmonique des équations du mouvement (2.6). En physique du solide, il est habituel de parler d'une oscillation globale du réseau comme d'une quasi-particule caractérisée par sa fréquence ω_ν , qu'on appelle phonon. Cette définition, bien que semblant superflue en mécanique classique, prend tout son sens en mécanique quantique, lors de la seconde quantification, où le phonon peut interagir avec son environnement par le biais de son énergie $\hbar\omega_\nu$ et de son impulsion $\hbar\vec{q}$, où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde de la vibration.

2.1.2 Cas particulier : les potentiels de paires

A. Définition des tenseurs de constantes de force pour un potentiel de paires et description de leurs symétries

Il existe un type particulier d'interactions qui impose directement l'invariance par translation et ce de par la forme mathématique du potentiel. Il s'agit des potentiels de paires dont la forme générale est la suivante :

$$V = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}(\vec{r}_j - \vec{r}_i). \quad (2.14)$$

V est construit par une somme d'interactions entre voisins dont seule la position relative des atomes i et j intervient dans le calcul d'un V_{ij} . Par facilité, nous adopterons la notation $\vec{r}_{ij}$ pour la différence $\vec{r}_j - \vec{r}_i$. Le potentiel est donc une fonction des variables $\vec{r}_{ij}$ qu'on va écrire :

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}^o + \vec{u}_{ij}, \quad (2.15)$$

comme dans le cas général. Dans cette dernière égalité, le "o" se réfère au système à l'équilibre et $\vec{u}_{ij} = \vec{u}_j - \vec{u}_i$ est le déplacement relatif des atomes i et j . Comme précédemment, nous développons le potentiel au deuxième ordre mais d'après les déplacements relatifs cette fois :

$$\begin{aligned} V(\{\vec{r}_{ij}^o + \vec{u}_{ij}\}_{ij}) &= V(\{\vec{r}_{ij}^o\}_{ij}) \\ &+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_\alpha \frac{\partial V}{\partial u_{ij}^\alpha} u_{ij}^\alpha \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^\alpha \partial u_{ij}^\beta} u_{ij}^\alpha u_{ij}^\beta + \mathbf{0}(u^3). \end{aligned} \quad (2.16)$$

L'expression $\{\}_{ij}$ signifie qu'il faut considérer tous les couples ij ($j > i$) d'atomes qui interagissent. Comme dans le cas général, le terme $V(\{\vec{r}_{ij}^o\}_{ij})$ peut être pris égal à zéro par définition. Les termes du premier ordre $\frac{\partial V}{\partial u_{ij}^\alpha}$ représentent chacun la force que l'atome

j induit sur l'atome i (noté F_{ji}^α). Pour s'en convaincre, calculons la force totale ressentie par un atome k dans la direction γ :

$$\begin{aligned} F_k^\gamma &= -\frac{\partial V}{\partial u_k^\gamma} = -\sum_{j>k} \frac{\partial V_{kj}}{\partial u_{kj}^\gamma} \underbrace{\frac{\partial u_{kj}^\gamma}{\partial u_k^\gamma}}_{-1} - \sum_{i<k} \frac{\partial V_{ik}}{\partial u_{ik}^\gamma} \underbrace{\frac{\partial u_{ik}^\gamma}{\partial u_k^\gamma}}_1 \\ &= \sum_{j>k} \frac{\partial V_{kj}}{\partial u_{kj}^\gamma} - \sum_{i<k} \frac{\partial V_{ik}}{\partial u_{ik}^\gamma} = \sum_{j>k} F_{jk}^\gamma + \sum_{i<k} F_{ik}^\gamma, \end{aligned} \quad (2.17)$$

et F_k^γ est bien la somme des forces de paires ressenties par l'atome k . La condition d'équilibre $F_k^\gamma = 0$ impose donc que la somme des termes du premier ordre s'annule. Seuls les termes du second ordre apportent une contribution non nulle à l'expression (2.16). Ils définissent les constantes de force notées K dans le cas des potentiels de paires :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^\alpha \partial u_{ij}^\beta} = \frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{ij}^\alpha \partial u_{ij}^\beta}. \quad (2.18)$$

Les tenseurs K_{ij} et K_{ji} n'étant pas définis de la même manière, ils possèdent des symétries différentes. Le théorème de Schwarz appliqué à la définition de K_{ij} sert à montrer que ces tenseurs sont symétriques par construction :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^\alpha \partial u_{ij}^\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^\beta \partial u_{ij}^\alpha} = K_{ij}^{\beta\alpha}. \quad (2.19)$$

Dans le cas général, le théorème de Schwarz démontre la relation (2.7), $K_{ij}^{\alpha\beta} = K_{ji}^{\beta\alpha}$. Remarquons que cette dernière égalité n'est plus vérifiée avec des tenseurs définis par (2.18) puisque si K_{ij} existe, K_{ji} n'est pas défini.

Malgré les différences entre les définitions, il est possible de trouver un lien entre les deux types de tenseurs de constantes de force. Partons pour cela de l'expression des tenseurs K_{ij} de la théorie générale dans le cas particulier d'un potentiel de paires :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial u_j^\beta} \right). \quad (2.20)$$

En supposant $i < j$,⁴ $K_{ij}^{\alpha\beta}$ devient :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial u_j^\beta} \right). \quad (2.21)$$

Exprimons maintenant la première dérivée par rapport aux déplacements relatifs :

$$\frac{\partial V_{ij}}{\partial u_j^\beta} = \sum_k \frac{\partial V_{ij}}{\partial u_{kj}^\beta} \frac{\partial u_{kj}^\beta}{\partial u_j^\beta} = \frac{\partial V_{ij}}{\partial u_{ij}^\beta}, \quad (2.22)$$

⁴Le cas $j < i$ se traite de manière similaire.

et complétons l'équation (2.21) :

$$\frac{\partial}{\partial u_i^\alpha} \frac{\partial V_{ij}}{\partial u_{ij}^\beta} = \sum_l \frac{\partial(\frac{\partial V_{ij}}{\partial u_{ij}^\beta})}{\partial u_{il}^\alpha} \frac{\partial u_{il}^\alpha}{\partial u_i^\alpha} = -\frac{\partial^2 V_{ij}}{\partial u_{ij}^\alpha \partial u_{ij}^\beta} = -K_{ij}^{\alpha\beta}. \quad (2.23)$$

Il reste donc :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = -K_{ij}^{\alpha\beta}. \quad (2.24)$$

En conclusion, les constantes de force définies à partir des déplacements absolus ou bien à partir des déplacements relatifs sont les opposées l'une de l'autre. Nous allons voir que ce n'est qu'une conséquence de la définition mathématique et que les équations du mouvement n'en dépendent pas. A partir de l'équation (2.16), on peut écrire le Lagrangien $L = T - V$ et donc les équations de Lagrange, déjà exprimées en (2.5). En jouant avec les symétries des tenseurs de force, le calcul mène à l'équation du mouvement :

$$m_i \ddot{u}_i^\alpha - \sum_{j \neq i} \sum_{\beta} K_{ij}^{\alpha\beta} (u_j^\beta - u_i^\beta) = 0. \quad (2.25)$$

Une différence frappante avec l'équation (2.6) vient des termes $K_{ij}^{\alpha\beta} (u_j^\beta - u_i^\beta)$ pour $i \neq j$. Il faut ici imposer une définition pour les tenseurs de constantes de force diagonaux afin de retomber sur une équation beaucoup plus proche :

$$K_{ii} = - \sum_{j \neq i} K_{ij}, \quad (2.26)$$

qui transforme (2.25) en :

$$m_i \ddot{u}_i^\alpha - \sum_j \sum_{\beta} K_{ij}^{\alpha\beta} u_j^\beta = 0. \quad (2.27)$$

L'unique différence réside maintenant dans le "-" entre les deux membres⁵, qui peut être éliminé en utilisant l'égalité démontrée plus haut, $K_{ij} = -K_{ij}$. Remarquons que la définition imposée aux tenseurs de constantes de force diagonaux pour retomber sur l'équation de la théorie générale n'est rien d'autre que la condition d'invariance par translation décrite plus haut. En conclusion, cette invariance est automatiquement vérifiée lorsqu'on emploie un potentiel de paires. La suite du raisonnement permettant de déduire les solutions des équations du mouvement est parfaitement similaire à ce qui a été fait dans le cas général.

Une théorie semblable à ce qui a été présenté peut être développée en partant d'une expression du potentiel légèrement modifiée mais couramment utilisée. Il suffit de rajouter dans l'expression (2.14) les termes $j < i$ dans la somme sur j . Afin de ne compter

⁵Il vient directement des dérivées partielles $\frac{\partial u_{ij}^\alpha}{\partial u_j^\alpha} = 1$ et $\frac{\partial u_{ji}^\alpha}{\partial u_j^\alpha} = -1$ qui apparaissent lors du calcul du membre $\frac{\partial V}{\partial u_j^\alpha}$ de l'équation de Lagrange.

qu'une seule fois l'interaction $i - j$, on rajoute également un terme $\frac{1}{2}$ devant les sommes. Dans ce cas, les constantes de force ont encore une définition différente mais les conclusions qu'on peut tirer sur l'équation du mouvement sont identiques. Il convient juste de faire preuve d'attention lors des calculs pour être sûr d'utiliser les bonnes définitions.

2.2 La densité d'états vibrationnels et sa composante locale

La théorie classique des phonons, développée ci-dessus, permet de définir la matrice dynamique et les modes propres et vecteurs propres en découlant. De ces données, il est possible de calculer la densité locale d'états vibrationnels sur un site atomique choisi. Les sections qui suivent exposent en détail la méthode utilisée pour le calcul des densités.

2.2.1 La méthode de récursion appliquée au calcul d'une densité locale d'états

A. La méthode de récursion

Cette méthode consiste à exprimer une matrice dans une nouvelle base de manière à la rendre tridiagonale. Appliquée au cas de la matrice dynamique, elle permet de calculer la densité locale d'états vibrationnels.

Supposons calculée la matrice dynamique pour notre système atomique général décrit dans le paragraphe précédent. Une manière d'écrire la matrice dynamique en fonction de ses éléments $D_{ij}^{\alpha\beta}$ est de considérer la base formée des numéros des atomes et des trois polarisations de l'espace. Cette base, complète et orthonormée par construction, est notée $\{|i, \alpha\rangle\}$ avec $i \in \{1, \dots, N\}$ et $\alpha \in \{x, y, z\}$. La matrice D s'exprime alors comme suit :

$$D = \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} D_{ij}^{\alpha\beta} |i, \alpha\rangle \langle j, \beta|, \quad (2.28)$$

où $|i, \alpha\rangle \langle j, \beta|$ n'est rien d'autre que le produit dyadique des vecteurs de base. L'idée de la méthode est de construire récursivement une base qui rend D tridiagonale. Notons cette base $\{|k\rangle\}$ avec $k \in \{0, 1, \dots, 3N - 1\}$ et imposons-la d'être orthonormée.

Comme la densité d'états calculée par cette méthode est locale, il faut se donner un site i_0 et une polarisation α_0 qui vont servir de générateur à la nouvelle base. Dans ce but, posons :

$$|0\rangle = |i_0, \alpha_0\rangle. \quad (2.29)$$

Imposer que la base recherchée tridiagonalise la matrice dynamique, revient à exprimer D de la manière suivante :

$$D|k\rangle = a_{k+1}|k\rangle + \sqrt{b_{k+1}}|k+1\rangle + \sqrt{b_k}|k-1\rangle, \quad (2.30)$$

où on doit déterminer les coefficients a_k et b_k avec $k \in \{1, 2, \dots, 3N-1\}$. Pour le vecteur générateur de la base, l'égalité donne :

$$D|0\rangle = a_1|0\rangle + \sqrt{b_1}|1\rangle. \quad (2.31)$$

Etant donné l'orthogonalité des vecteurs $|0\rangle$ et $|1\rangle$, la projection de l'équation précédente sur le vecteur $\langle 0|$ permet d'accéder à la valeur du coefficient a_1 :

$$a_1 = \langle 0|D|0\rangle = D_{i_0 i_0}^{\alpha_0 \alpha_0}. \quad (2.32)$$

Connaissant a_1 , on peut déterminer le coefficient b_1 en exprimant le vecteur $|1\rangle$ en fonction du vecteur $|0\rangle$ à partir de l'équation (2.31) :

$$|1\rangle = \frac{(D - a_1 \mathcal{I})|0\rangle}{\sqrt{b_1}}, \quad (2.33)$$

où $\mathcal{I}$ représente la matrice unité. La normalisation de $|1\rangle$ conduit à l'expression du coefficient b_1 :

$$1 = \langle 1|1\rangle = \frac{1}{b_1} \langle 0|(D^t - a_1 \mathcal{I})(D - a_1 \mathcal{I})|0\rangle \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow b_1 = \langle 0|(D^t - a_1 \mathcal{I})(D - a_1 \mathcal{I})|0\rangle. \quad (2.35)$$

De manière récursive, on peut donc calculer en parallèle les vecteurs de la nouvelle base et les éléments de la matrice tridiagonale. En effet, dans l'équation (2.30), à une étape k donnée, les vecteurs $|k-1\rangle$ et $|k\rangle$ sont connus ainsi que le coefficient b_k . La condition d'orthogonalité donne a_{k+1} :

$$a_{k+1} = \langle k|D|k\rangle, \quad (2.36)$$

et il reste à exprimer le vecteur $|k+1\rangle$:

$$|k+1\rangle = \frac{(D - a_{k+1} \mathcal{I})|k\rangle - \sqrt{b_k}|k-1\rangle}{\sqrt{b_{k+1}}}. \quad (2.37)$$

Finalement, le coefficient b_{k+1} s'obtient en normalisant le vecteur $|k+1\rangle$. Cette procédure est suivie jusqu'à l'étape $k = 3N-1$, après laquelle la matrice dynamique sera tridiagonalisée.

B. Calcul numérique de la densité locale d'états vibrationnels

La densité locale d'états vibrationnels se calcule à partir des $3N$ fréquences propres ω_ν et vecteurs propres du système. Les composantes des vecteurs propres sont notés $U_{\nu,i}^\alpha$ dans leurs bases naturelles $\{|i, \alpha\rangle\}$. Par définition, la densité locale d'états sur le site i et polarisée selon α est :

$$n_i^\alpha(\omega) = \sum_\nu |U_{\nu,i}^\alpha|^2 \delta(\omega - \omega_\nu), \quad (2.38)$$

où δ représente la fonction delta de Dirac. Pour le développement qui va suivre, il est essentiel de partir non pas de $n_i^\alpha(\omega)$ mais de $n_i^\alpha(\omega^2)$. On pourra, après calcul, se servir de la relation $n_i^\alpha(\omega)d\omega = n_i^\alpha(\omega^2)d\omega^2$ pour définir le changement de variable $n_i^\alpha(\omega) = 2\omega n_i^\alpha(\omega^2)$. On peut donc démarrer de l'expression :

$$n_i^\alpha(\omega^2) = \sum_\nu |U_{\nu,i}^\alpha|^2 \delta(\omega^2 - \omega_\nu^2). \quad (2.39)$$

La fonction de Dirac n'étant pas représentable numériquement selon sa définition mathématique, il est obligatoire de donner une certaine largeur au pic et d'en limiter la hauteur. Une manière de procéder est de remarquer que la fonction de Dirac peut s'exprimer comme la limite d'une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur ($\sqrt{2\epsilon}$) tend vers 0 :

$$\delta(\omega^2 - \omega_\nu^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im m \left[\frac{1}{\omega^2 - \omega_\nu^2 + i\epsilon} \right]. \quad (2.40)$$

Enfin, si les amplitudes $U_{\nu,i}^\alpha$ de l'expression (2.38) sont réécrites dans la base $|i, \alpha\rangle$ comme suit :

$$U_{\nu,i}^\alpha = \langle i, \alpha | U_\nu \rangle, \quad (2.41)$$

l'expression (2.39) devient après ces deux changements :

$$n_i^\alpha(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im m \left[\langle i, \alpha | \left(\sum_\nu \frac{|U_\nu\rangle\langle U_\nu|}{\omega^2 - \omega_\nu^2 + i\epsilon} \right) | i, \alpha \rangle \right]. \quad (2.42)$$

Or, puisque ω_ν^2 est valeur propre de D , toute fonction F de ω_ν^2 sera valeur propre de cette même fonction appliquée à D :

$$D|U_\nu\rangle = \omega_\nu^2|U_\nu\rangle \implies F(D)|U_\nu\rangle = F(\omega_\nu^2)|U_\nu\rangle. \quad (2.43)$$

Il en découle l'égalité suivante :

$$((\omega^2 + i\epsilon)\mathcal{I} - D)^{-1}|U_\nu\rangle = \frac{1}{\omega^2 - \omega_\nu^2 + i\epsilon}|U_\nu\rangle, \quad (2.44)$$

ce qui donne pour la densité :

$$n_i^\alpha(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im m \left[\langle i, \alpha | \left(\sum_\nu ((\omega^2 + i\epsilon)\mathcal{I} - D)^{-1}|U_\nu\rangle\langle U_\nu| \right) | i, \alpha \rangle \right]. \quad (2.45)$$

Comme la base des vecteurs propres est complète, la relation de fermeture $\sum_{\nu} |U_{\nu}\rangle\langle U_{\nu}| = \mathcal{I}$ transforme l'expression en :

$$n_i^{\alpha}(\omega^2) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im m \left[\langle i, \alpha | R(\omega^2 + i\epsilon) | i, \alpha \rangle \right], \quad (2.46)$$

où $R(\omega^2 + i\epsilon) = ((\omega^2 + i\epsilon)\mathcal{I} - D)^{-1}$ est l'opérateur résolvante ou opérateur de Green.

$\langle i, \alpha | R(\omega^2 + i\epsilon) | i, \alpha \rangle$ est le terme principal à calculer dans (2.46). Pour le site particulier i_0 et la polarisation α_0 , il faut résoudre $\langle 0 | R | 0 \rangle$ puisque $|i_0, \alpha_0\rangle$ est le vecteur générateur de la base qui tridiagonalise la matrice dynamique. Par facilité, nous poserons $R = (z\mathcal{I} - D)^{-1}$ avec $z = \omega^2 + i\epsilon$. Cette dernière expression peut être réécrite comme suit :

$$zR - RD = \mathcal{I}. \quad (2.47)$$

En la projetant sur $|0\rangle$ et sur $\langle 0|$, il vient :

$$z\langle 0 | R | 0 \rangle - \langle 0 | RD | 0 \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1. \quad (2.48)$$

Comme $D|0\rangle$ est donné par l'équation (2.31), on peut exprimer $\langle 0 | R | 0 \rangle$ selon :

$$\langle 0 | R | 0 \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \sqrt{b_1} \frac{\langle 0 | R | 1 \rangle}{\langle 0 | R | 0 \rangle}}. \quad (2.49)$$

Reprenons l'équation (2.47) et projetons-la maintenant sur $|1\rangle$ et $\langle 0|$. Grâce à l'expression générale (2.30) pour les éléments de la matrice dynamique tridiagonale, on tire l'équation suivante :

$$\sqrt{b_1} \frac{\langle 0 | R | 0 \rangle}{\langle 0 | R | 1 \rangle} = z - a_2 - \frac{b_2}{\sqrt{b_2} \frac{\langle 0 | R | 1 \rangle}{\langle 0 | R | 2 \rangle}}. \quad (2.50)$$

L'équation (2.49) prend la forme :

$$\langle 0 | R | 0 \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1}{z - a_2 - \frac{b_2}{\sqrt{b_2} \frac{\langle 0 | R | 1 \rangle}{\langle 0 | R | 2 \rangle}}}}, \quad (2.51)$$

On génère ainsi une fraction continue en exprimant tour à tour l'élément $\sqrt{b_k} \frac{\langle 0 | R | k-1 \rangle}{\langle 0 | R | k \rangle}$ à partir de (2.30) et (2.47) :

$$\langle 0 | R | 0 \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1}{z - a_2 - \frac{b_2}{z - a_3 - \frac{b_3}{\dots}}}}}. \quad (2.52)$$

Cette fraction continue peut être développée jusqu'à l'étape $3N$. L'expression de $\langle 0 | R | 0 \rangle$ peut alors s'écrire comme le rapport entre un polynôme de degré $(3N - 1)$ en z et un polynôme de degré $3N$ en z :

$$\langle 0 | R(z) | 0 \rangle = \frac{Q_{3N-1}(z)}{P_{3N}(z)}. \quad (2.53)$$

Le polynôme P_{3N} se calcule par récurrence :

$$P_{k+1}(z) = (z - a_{k+1})P_k(z) - b_k P_{k-1}(z), \quad (2.54)$$

avec comme fonctions de départ $P_0(z) = 1$ et $P_1(z) = z - a_1$. Le polynôme $Q_{3N-1}(z)$ s'obtient à partir de la même formule récursive mais avec des fonctions $Q_0 = 0$ et $Q_1 = 1$. Si les $3N$ zéros du polynôme P_{3N} sont notés $\{z_1, z_2, \dots, z_{3N}\}$ et si les résidus de l'expression (2.53) sont repris dans les valeurs de $\{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$, l'égalité peut se réécrire :

$$\langle 0 | R(\omega^2 + i\epsilon) | 0 \rangle = \frac{q_1}{\omega^2 + i\epsilon - z_1} + \frac{q_2}{\omega^2 + i\epsilon - z_2} + \dots + \frac{q_{3N}}{\omega^2 + i\epsilon - z_{3N}}, \quad (2.55)$$

en se rappelant que $z = \omega^2 + i\epsilon$. Finalement, en reprenant la définition de la fonction de Dirac par la limite de la lorentzienne (2.40) :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Im m \left[\langle 0 | R(z\omega^2 + i\epsilon) | 0 \rangle \right] &= q_1 \delta(\omega^2 - z_1) + q_2 \delta(\omega^2 - z_2) \\ &+ \dots + q_{3N} \delta(\omega^2 - z_{3N}). \end{aligned} \quad (2.56)$$

On peut remarquer que cette dernière équation est en tout point similaire à la définition de la densité d'états pour autant qu'on identifie $z_\nu = \omega_\nu^2$ et $q_\nu = |U_{\nu,i}^\alpha|^2$. Comme les z_ν et q_ν sont directement liés aux coefficients de triadiagonalisation de la matrice dynamique (a_k et b_k) par l'expression en fractions continues de $\langle 0 | R | 0 \rangle$, on en conclut que la densité d'états peut être calculée sans passer par la diagonalisation de la matrice. Il suffit en effet de résoudre la fraction continue pour connaître la composante α_0 de la densité d'états sur le site i_0 . Sans rentrer dans les détails techniques, notons que pour des systèmes de très grande taille où on peut compter plusieurs milliers d'atomes, la fraction continue ne doit pas être résolue jusqu'au terme $k = 3N$ pour donner un résultat correct. En effet, on peut en général couper le développement à un terme $k_c < 3N$ qui approxime bien la solution finale. Plus de détails concernant la manière de limiter le développement de la fraction continue peuvent être trouvés dans le papier de Haydock *et al.* [55].

2.2.2 Illustration d'un calcul de densité locale d'états vibrationnels par la méthode de récursion

Nous consacrons cette dernière partie à un calcul de densité pour le graphène afin d'illustrer l'impact du choix des paramètres de la méthode de récursion sur les résultats. Le paramètre ϵ et le terme k_c qui coupe le développement en fraction continue peuvent tous deux être modifiés lors d'un calcul de densité. Bien que ϵ tend théoriquement vers zéro, la limite ne peut pas être atteinte numériquement pour éviter tout problème lorsque ω^2 égale une valeur propre du système (voir équation 2.55). Plus ϵ sera petit et

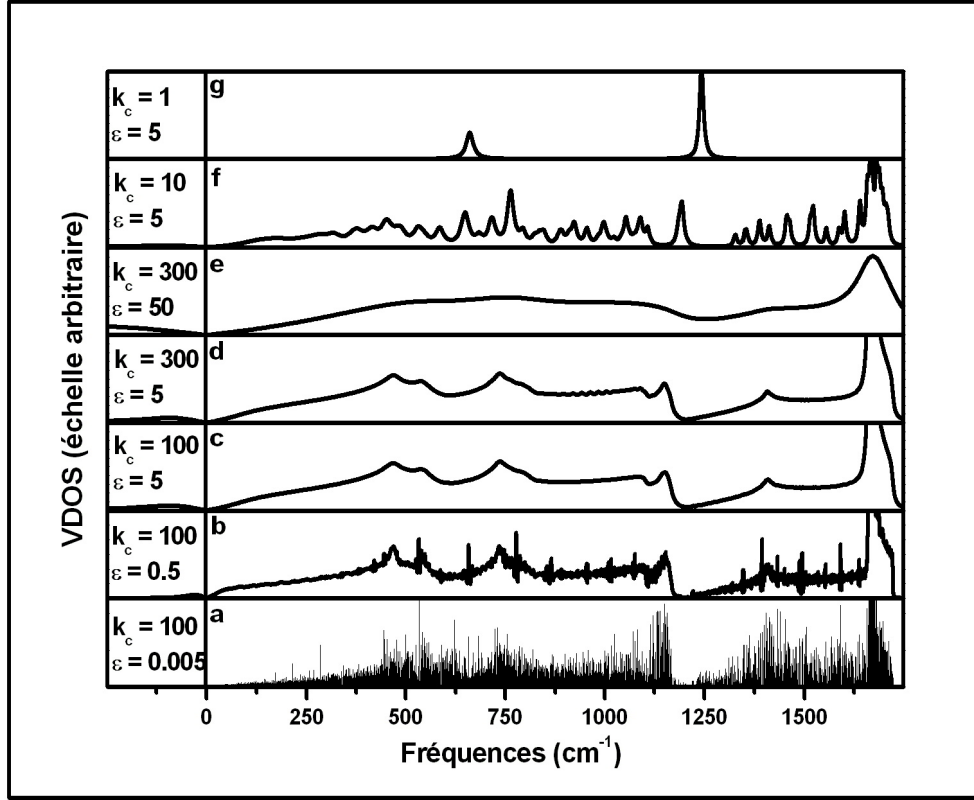


FIG. 2.1: Spectres de densités du graphène calculés avec REBO2 pour différentes valeurs de ϵ et de k_c .

plus les δ seront étroites avec une densité ressemblant de plus en plus à un peigne de Dirac⁶. Le choix du terme k_c est également essentiel pour permettre une juste convergence de la fraction continue. Comme la méthode de récursion peut être directement liée à la méthode des moments spectraux [56], on peut remarquer qu'à chaque degré rajouté au développement de la fraction continue, on fait intervenir des éléments de la matrice dynamique liés à des atomes de plus en plus éloignés de l'atome i_0 sur lequel le calcul est fait. En d'autres mots, au fur et à mesure qu'on développe la fraction, les termes rajoutés apportent de moins en moins d'information importante pour le spectre final.

La figure 2.1 montre l'effet du choix des paramètres sur des densités calculées pour un plan de graphène constitué de 19.000 atomes. Le potentiel REBO2, détaillé à la page 56, fut utilisé pour décrire les interactions entre les atomes de carbone. Les trois premières courbes (a), b) et c)) sont calculées avec 100 coefficients et un paramètre ϵ de respectivement 0.005, 0.5 et 5 cm^{-2} . Pour la courbe a), ϵ est tellement petit que les fréquences se détachent les unes des autres au point qu'on peut pratiquement observer

⁶Un peigne de Dirac est obtenu lorsque plusieurs fonctions de Dirac de largeur nulle sont centrées en différents points de coordonnée. La courbe a) de la figure (2.1) en est un bon exemple.

un pic pour chacune. Cette représentation n'offre visiblement pas une représentation claire de la densité. Les pics de la courbe b) regroupent déjà un peu plus les fréquences mais c'est la courbe c) qui semble la plus claire. Augmenter le nombre de coefficients ne sert à rien puisque les courbes c) et d) sont identiques. Egalement, prendre le paramètre ϵ plus grand encore n'est pas intéressant car les largeurs de chaque fonction de Dirac s'étendent sur des plages en fréquence trop grandes et les pics finissent par disparaître, lissés l'un dans l'autre (voir courbe e)). Le juste milieu pour ϵ semble être une valeur proche de l'unité. Enfin, les deux dernières courbes f) et g) sont des densités calculées avec de moins en moins de coefficients. Elles mettent en évidence le risque qui existe à prendre k_c trop petit et de tomber sur des pics qui ne sont pas caractéristiques du système étudié. Le dernier point à aborder est la présence d'une densité non nulle pour les fréquences négatives sur certaines courbes de la figure (2.1) (courbes b), c), d) et e)). Ce phénomène n'est pas lié à l'existence de fréquences imaginaires dues à une instabilité du système ou du calcul, mais bien au choix du paramètre ϵ . En effet, plus les largeurs des fonctions δ sont importantes, plus les modes proches de zéro empiètent sur la plage de fréquences négatives. Remarquons qu'aucun pic n'apparaît sur la courbe a) où le paramètre ϵ vaut 0.005 cm^{-2} .

Nous terminerons cette section avec une remarque générale sur le calcul des VDOS locales. Pour un système dont la symétrie est telle que les atomes de la structure sont équivalents au sens de la formule (2.38) (exemple : le graphène parfait, les nanotubes parfaits, etc), la VDOS locale sur un atome n'est rien d'autre que la VDOS totale normalisée au nombre d'atomes N . Elles ont donc toutes les deux la même forme au facteur d'échelle N près puisque la VDOS totale $n(\omega)$ s'écrit :

$$n(\omega) = \sum_{i=1}^N n_i(\omega), \quad (2.57)$$

et pour les systèmes possédant une symétrie adéquate :

$$n(\omega) = N n_i(\omega). \quad (2.58)$$

Cette égalité n'est plus vérifiée dans le cas de systèmes contenant des défauts car les atomes n'y sont plus équivalents. Notons que dans la suite de notre manuscrit le terme VDOS correspondra à des densités locales sauf mention explicite du contraire.

Chapitre 3

Première approche : potentiel de paires de Born - von Kármán

Dans cette première approche, nous avons utilisé un modèle simple de potentiel d'interaction carbone-carbone servant de base pour le calcul des VDOS. Nous avons pu mettre en évidence une série de signatures vibrationnelles pour les défauts sur base d'une comparaison avec les spectres des tubes parfaits. Enfin, une série de conclusions ont été tirées sur les effets de l'emploi du potentiel de paires lors de l'étude de propriétés vibrationnelles de systèmes avec défauts.

3.1	Description du potentiel	34
3.2	Description des systèmes étudiés	36
3.3	Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats	40
3.3.1	Systèmes parfaits	40
3.3.2	Systèmes avec défauts	41
3.4	Conclusions	52

3.1 Description du potentiel

Décrit dans l'article de Ding *et al.* [57], le potentiel de paires de Born - von Kármán ne dépend que de deux constantes de force qui permettent de simuler les effets de la déformation d'une liaison C-C respectivement le long de la liaison, *bond bending* (k_B), et perpendiculairement à cette dernière, *bond stretching* (k_S). Selon les conventions définies à la page 18, l'interaction entre deux atomes voisins i et j s'écrit :

$$V_{ij}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) = \frac{1}{2}(k_S - k_B)[(\vec{u}_j - \vec{u}_i) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}^o}{r_{ij}^o}]^2 + \frac{1}{2}k_B|\vec{u}_j - \vec{u}_i|^2. \quad (3.1)$$

Ce potentiel harmonique, fonction du second degré de l'allongement de la liaison, ne dépend que de la distance relative entre les deux atomes. Il correspond donc bien à la définition de potentiels de paires. Dans l'expression (3.1), nous noterons $\vec{n}_1$ le vecteur $\frac{\vec{r}_{ij}^o}{r_{ij}^o}$ qui donne la direction de la liaison $i - j$ dans l'espace. Les vecteurs $\vec{n}_2$ et $\vec{n}_3$ complétant le trio seront choisis de sorte à former une base cartésienne rectangulaire avec $\vec{n}_1$. Pour bien comprendre l'essence du potentiel, il est intéressant de la réécrire sous la forme d'une somme $V_{ij} = V_{ij}^S + V_{ij}^B$, où V_{ij}^S représente le terme d'élongation ou de *stretching* et V_{ij}^B celui de fléchissement ou de *bending* :

$$\begin{aligned} V_{ij}^S &= \frac{k_S}{2}(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_1)^2, \\ V_{ij}^B &= \frac{k_B}{2}(|\vec{u}_{ij}|^2 - (\vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_1)^2). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Le terme $[|\vec{u}_{ij}|^2 - (\vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_1)^2]$ peut être réécrit en fonction de $\vec{n}_2$ et $\vec{n}_3$ selon $(\vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_2)^2 + (\vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_3)^2$. Dans le cas d'un plan de graphène où on a préalablement orienté $\vec{n}_2$ dans le plan et $\vec{n}_3$ perpendiculairement à ce dernier, on peut remarquer que les déformations dans le plan et hors plan sont définies par la même valeur de constante de force k_B . Dans leurs travaux, Ding *et al.* ont utilisé les valeurs $k_S = 362$ N/m et $k_B = 199$ N/m pour leurs calculs. Or, utiliser ce modèle tel quel impose une dégénérescence des branches transverses acoustiques qui ne correspond pas aux résultats expérimentaux [58]. Une différenciation entre le terme *in-plane* (compris dans le plan, soit selon $\vec{n}_2$) et le terme *out-of-plane* (perpendiculaire au plan, soit selon $\vec{n}_3$) dans le potentiel était alors nécessaire. Le modèle d'interaction a été amélioré par O. Deckers [58] en se basant sur le calcul de la relation de dispersion du graphène avec un potentiel réécrit comme suit :

$$\begin{aligned} V_{ij}(\vec{r}_j - \vec{r}_i) &= \frac{1}{2}(k_S - k_{B_i})[(\vec{u}_j - \vec{u}_i) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}^o}{r_{ij}^o}]^2 \\ &+ \frac{1}{2}k_{B_i}|\vec{u}_j - \vec{u}_i|^2 \\ &+ \frac{1}{2}(k_{B_o} - k_{B_i})[(\vec{u}_j - \vec{u}_i) \cdot \vec{n}]^2. \end{aligned} \quad (3.3)$$

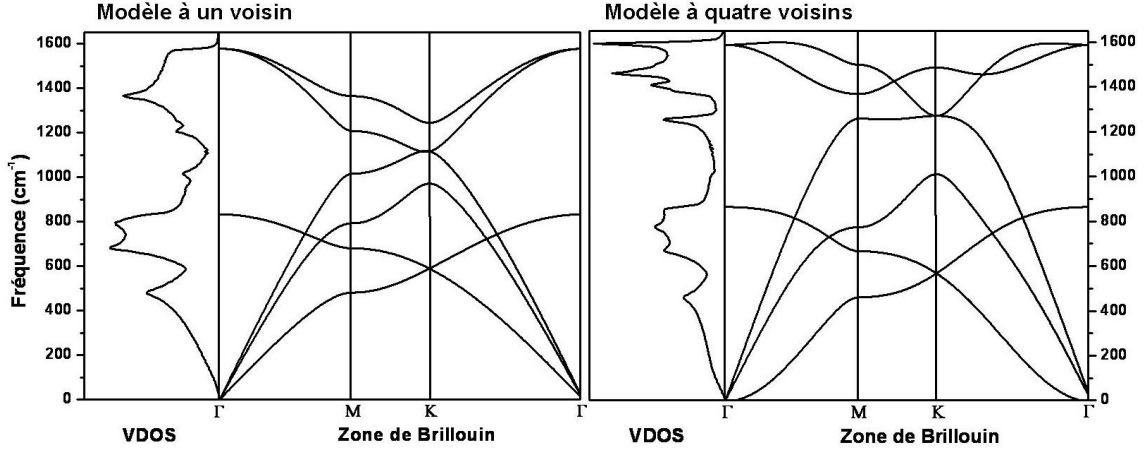


FIG. 3.1: VDOS et relations de dispersion selon les directions de grande symétrie (ΓK , MK et ΓM) avec le modèle à un voisin (graphes de gauche) et avec le modèle à quatre voisins (graphe de droite). Les constantes de force du modèle à quatre voisins ont été ajustées sur les données expérimentales de la dispersion selon ΓM .

Dans cette expression, $\vec{n} = \vec{n}_3$ est la normale au plan de graphène, k_{B_i} la constante de force *bending in-plane* et k_{B_o} la constante de force *bending out-of-plane*. Dans [58], les trois paramètres k_S , k_{B_i} et k_{B_o} ont été ajustés par une méthode de moindres carrés appliquée aux fréquences de vibrations aux points Γ , M et K à partir des fréquences renseignées dans l'article de Jishi *et al.* [59]. La figure 3.1 de gauche présente la VDOS de la dispersion avec le modèle amélioré à trois constantes de force.

Malgré la nette amélioration réalisée, le potentiel n'est pas encore au bout de ses possibilités. Il a en effet été montré que le modèle de Born-von Kármán pour le graphite doit comporter les interactions jusqu'aux quatrièmes plus proches voisins [60] pour contenir au mieux toute la physique du carbone sp^2 . Dans l'article [59], les auteurs ne considèrent donc pas seulement les interactions entre les plus proches voisins mais utilisent quatre jeux de constantes de force k_S^i , $k_{B_i}^i$ et $k_{B_o}^i$ ($i \in \{1, 2, 3, 4\}$) pour décrire les interactions des premiers, deuxièmes, troisièmes et quatrièmes plus proches voisins sur base de l'expression (3.3). La figure 3.1 permet de comparer les VDOS et les relations de dispersion des deux modèles. Les différences les plus marquées se trouvent principalement aux fréquences élevées mais également au niveau du mode acoustique de flexion du plan dont la dispersion autour de Γ varie idéalement en fonction du carré du vecteur d'onde de la zone de Brillouin. Le modèle à quatre voisins est assez complet que pour permettre de calculer des spectres Raman, infrarouges, de diffusion de neutrons ou encore simplement des constantes élastiques qui correspondent assez bien aux données expérimentales qu'on peut trouver sur le graphène. Les constantes de force du modèle à quatre voisins ont été ajustées notamment sur des résultats en spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EELS) qui ont donné la relation de dispersion expérimentale selon

$k_s = 365,0$	$k_s^1 = 365,0$	$k_s^2 = 88,0$	$k_s^3 = 30,0$	$k_s^4 = -19,2$
$k_{B_i} = 222,2$	$k_{B_i}^1 = 245,0$	$k_{B_i}^2 = -32,3$	$k_{B_i}^3 = -52,5$	$k_{B_i}^4 = 22,9$
$k_{B_o} = 81,8$	$k_{B_o}^1 = 98,2$	$k_{B_o}^2 = -4,0$	$k_{B_o}^3 = 1,5$	$k_{B_o}^4 = -5,8$

TAB. 3.1: Tableau rassemblant les valeurs des constantes de force *in-plane bond stretching* (k_s), *in-plane bond bending* (k_{B_i}) et *out-of-plane bond bending* (k_{B_o}) des deux modèles décrits. Les unités sont des Newtons par mètre (N/m). La première colonne présente les constantes de force du modèle à un voisin et les quatre dernières celles du modèle à quatre voisins.

la direction ΓM dans la première zone de Brillouin [59]. Les valeurs des constantes de force des deux modèles sont données à la table 3.1.

3.2 Description des systèmes étudiés

Le graphène est le système de base de toutes les structures carbonées étudiées dans ce travail. La distance d'équilibre que nous avons imposé aux liaisons carbone-carbone est de 1,42 Å, comme spécifié dans [59]. A partir de là, les nanotubes parfaits ont pu être construits selon la méthode décrite à la page 10, sans plus toucher à la distance séparant les carbones du plan de graphène qu'on enroule. Bien sûr, selon la courbure plus ou moins forte du tube et l'orientation de la liaison considérée, les carbones peuvent se trouver plus ou moins proches l'un de l'autre. Par exemple, une liaison perpendiculaire à l'axe d'un tube (5,5) vaut 1,4096 Å tandis que la liaison voisine faisant un angle d'environ 120° avec la première mesure 1,4194 Å. De plus, comme la méthode de récursion exige de très longs systèmes pour éviter les effets de bords, les nanotubes formés mesurent plus de 20 nm de long et selon leur diamètre, peuvent contenir jusqu'à une dizaine de milliers d'atomes.

Les nanotubes avec défauts sont créés à partir de tubes parfaits dans lesquels les atomes sont réorganisés grossièrement selon la géométrie du défaut à incorporer. Afin de stabiliser le système, la position des atomes est optimisée en minimisant l'énergie du système. Le potentiel utilisé pour décrire les interactions carbone-carbone lors des optimisations est celui de Tersoff-Brenner (REBO *potential*)¹, décrit en détail dans l'article [61]. REBO est une expression hautement paramétrisée du potentiel de Tersoff [63,64], amélioré et ajusté sur de nombreuses molécules hydrocarbonées mais aussi sur le graphite et le diamant. L'optimisation des structures est quant à elle basée sur la méthode de Powell qui permet de calculer l'extremum d'une fonction de n variables en la minimisant itérativement selon *les directions de plus grande pente*. Elle se sert

¹REBO *potential* pour REactive Bond Order *potential*.

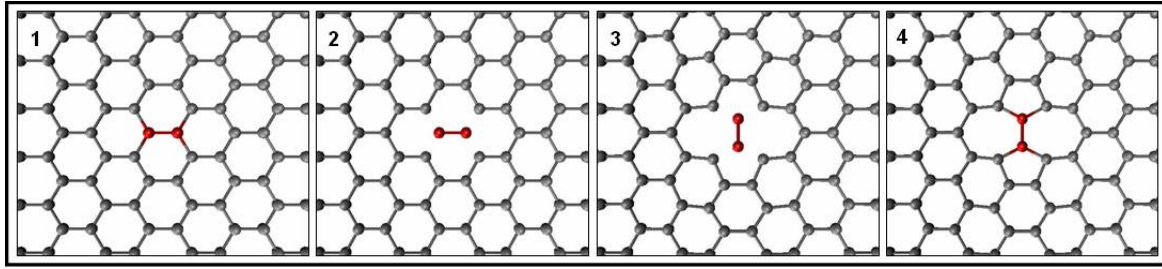


FIG. 3.2: Présentation de la formation du défaut de Stone-Wales dans un plan de graphène.

donc du gradient de la fonction pour définir successivement les directions selon lesquelles la fonction varie le plus. De l'optimisation d'une fonction à n variables, on passe donc à *un grand nombre* d'optimisations à une dimension de la fonction, la variable étant simplement devenue l'amplitude du pas de la fonction dans la direction du gradient. L'algorithme définit itérativement de nouvelles directions d'optimisation jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit atteint. Cet algorithme est aussi connu sous le nom d'*algorithme du gradient conjugué*. Le point faible de la méthode de Powell vient de la possibilité d'être facilement bloqué dans un minimum local, d'autant plus difficile à détecter que le nombre de variables, c'est-à-dire le nombre d'atomes, est grand². Afin de limiter le nombre d'atomes pris en compte dans l'optimisation, nous avons choisi d'isoler le défaut au centre d'un tube de longueur inférieure. Ce morceau de tube est alors optimisé tout en gardant ses bords fixes pour s'assurer de pouvoir y raccorder des nanotubes parfaits à chaque extrémité. Notons que le morceau de tube ne peut être choisi trop petit au risque de trop contraindre le défaut par la proximité des bords fixes et d'empêcher une libre relaxation de la structure.

Dans tous les cas, structures parfaites ou avec défauts, ce sont les valeurs des constantes de force à quatre voisins renseignées à la table 3.1 qui furent utilisées pour les calculs. Avec cette méthode, nous avons étudié les systèmes suivants :

- **le graphène parfait** qui consiste en l'arrangement régulier d'hexagones dans deux dimensions spatiales ;
- **les nanotubes parfaits** de différents rayons et chiralités, dont les bords restent ouverts sans demi-fullerènes ;
- **les nanotubes avec substitutions isotopiques** où les atomes ^{12}C sont remplacés par des atomes ^{13}C ;
- **le graphène avec le défaut de Stone-Wales** [66,67] où une liaison carbone-carbone est tournée de 90° , formant deux couples de pentagone-heptagone collés l'un à l'autre (voir figure 3.2) ;
- **les nanotubes avec une lacune** où un atome de carbone est manquant ;

²Le nombre de variables est triple du nombre d'atomes.

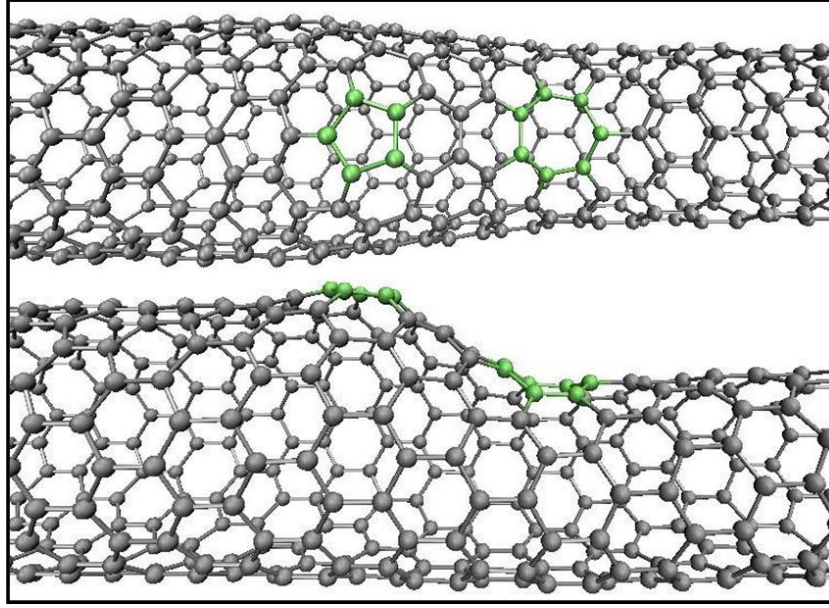


FIG. 3.3: Deux vues d'une jonction d'un tube $(12,0)$ et $(9,0)$. Sur l'image du haut, sont mis en évidence le pentagone et l'heptagone permettant de courber la structure. Sur l'image du dessous, une vue de côté de la jonction qui permet de visualiser la variation du rayon.

- **une connexion entre deux tubes $(12,0)$ et $(9,0)$** dont la jonction se fait grâce à un couple pentagone-heptagone qui génère une variation du rayon de la structure³ (voir figure 3.3).

Nous avons complété l'analyse du défaut de Stone-Wales par une étude de structures dites *haeckelites*, présentées sur la figure 3.4. Celles-ci ne sont rien d'autre que des nanotubes de carbone formés essentiellement de pentagones, heptagones et hexagones juxtaposés les uns à côté des autres. Ce type de structures n'a pas qu'un intérêt purement théorique puisqu'elles permettent d'expliquer notamment l'existence de "vagues" sur la surface de certains nanotubes observés expérimentalement [68]. De plus, les sites heptagones-pentagones induisent une forte augmentation de la métallicité des nanotubes et en font, entre autre, de très bons conducteurs de courant [69].

³Pour plus d'informations, consulter [65].

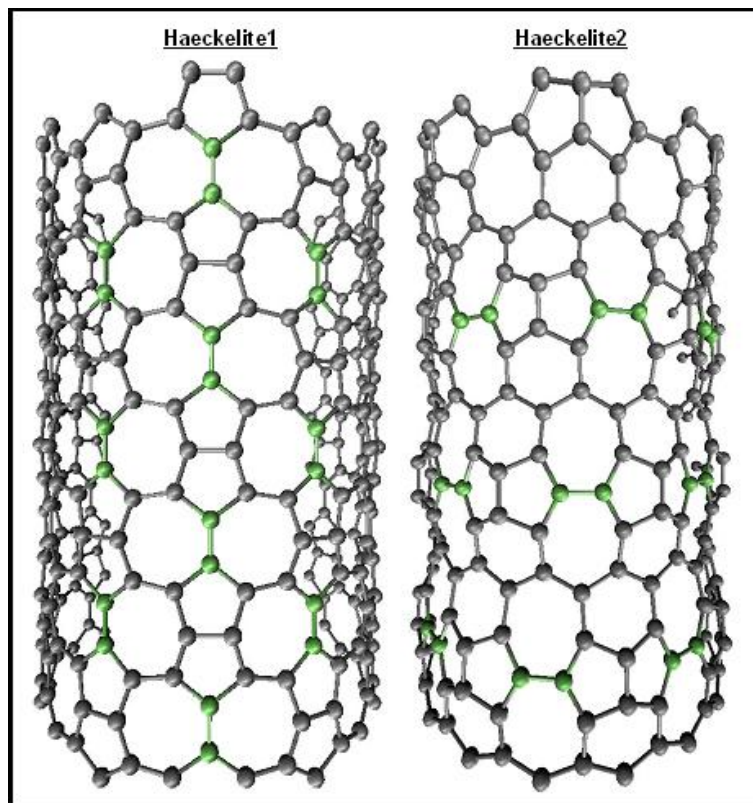


FIG. 3.4: Représentation des deux structures haeckelites utilisées dans notre étude. Pour des raisons de rendu visuel, seule la moitié de chaque structure est représentée et les atomes des liaisons centrales des Stone-Wales sont mises en évidence. Notons que de manière générale, un haeckelite ne présente pas nécessairement de pentagone et d'heptagone arrangés strictement selon la géométrie du défaut de Stone-Wales.

3.3 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats

3.3.1 Systèmes parfaits

Sur la figure 3.5 sont présentés les résultats pour des tubes parfaits et le graphène. Le fait d'enrouler le plan de graphène en un tube (30,30) ne change pratiquement pas la VDOS (comparaison des courbes f) et e)) puisque seul un petit creux vers 740 cm^{-1} différencie les deux. La courbure ne se fait donc pratiquement pas sentir pour des tubes ayant un diamètre de l'ordre de celui du (30,30), soit de l'ordre d'une quarantaine d'Angström. Notons cependant qu'un tube (30,30) réel possède un diamètre trop grand que pour être stable sous sa forme cylindrique. Les contraintes imposées par son environnement lui donneraient une forme plus ellipsoïdale. Pour les tubes (10,10) et (10,9) (courbes d) et c)), on peut voir les premières singularités de van Hove se manifester, laissant apparaître le caractère unidimensionnel des nanotubes. On remarque les singularités principalement entre 1500 et 1600 cm^{-1} . Dès qu'on considère des tubes de diamètres plus petits, c'est-à-dire qui ne dépassent pas les 1 à $1,2\text{ nm}$, ces singularités s'accroissent et donnent à chaque VDOS une forme telle qu'aucune autre VDOS ne lui sera parfaitement semblable. Ce fait est mis en évidence par les deux courbes (b) et a)) des tubes (5,5) et (5,4). Bien qu'une seule unité différencie le m du n tout comme leurs homologues (10,10) et (10,9), on s'aperçoit que les VDOS restent assez différentes. Ceci vient de la forte dépendance des modes d'oscillation à la géométrie du système. Concrètement pour les tubes, c'est la courbure et l'orientation des hexagones par rapport à l'axe du tube qui déterminent l'identité de chaque VDOS. La figure 3.6 présente les VDOS de quatre tubes ainsi que la géométrie de chacun. Les VDOS des tubes (5,5) et (7,0) (courbes a) et b)) illustrent le fait que deux tubes de même rayon de courbure n'auront pas des VDOS identiques puisque dans chaque structure, les liaisons s'orientent différemment par rapport à l'axe du tube. Les angles et les distances entre les carbones varient donc en fonction des indices du tube. Comme les modes d'oscillation dépendent fortement de l'organisation atomique, ils génèrent des VDOS particulières pour chaque tube. Cependant, pour les tubes de plus grand diamètre, la courbure ne parvient pas à faire sentir aux liaisons la forme cylindrique de la structure et les VDOS sont très semblables, même pour des orientations fort différentes des liaisons carbone-carbone par rapport à l'axe du tube (courbes c) et d)). La figure 3.6 présente également la VDOS radiale des tubes (5,3), (7,0), (19,0) et (11,11). En règle générale, les modes radiaux n'existent pas au-dessus de 1000 cm^{-1} . De plus, un tube de petit diamètre aura une fréquence de coupure radiale plus élevée qu'un tube de grand diamètre (880 cm^{-1} pour les tubes (19,0) et (11,11) et 930 cm^{-1} pour les (5,3) et (7,0)), et ceci malgré le fait que

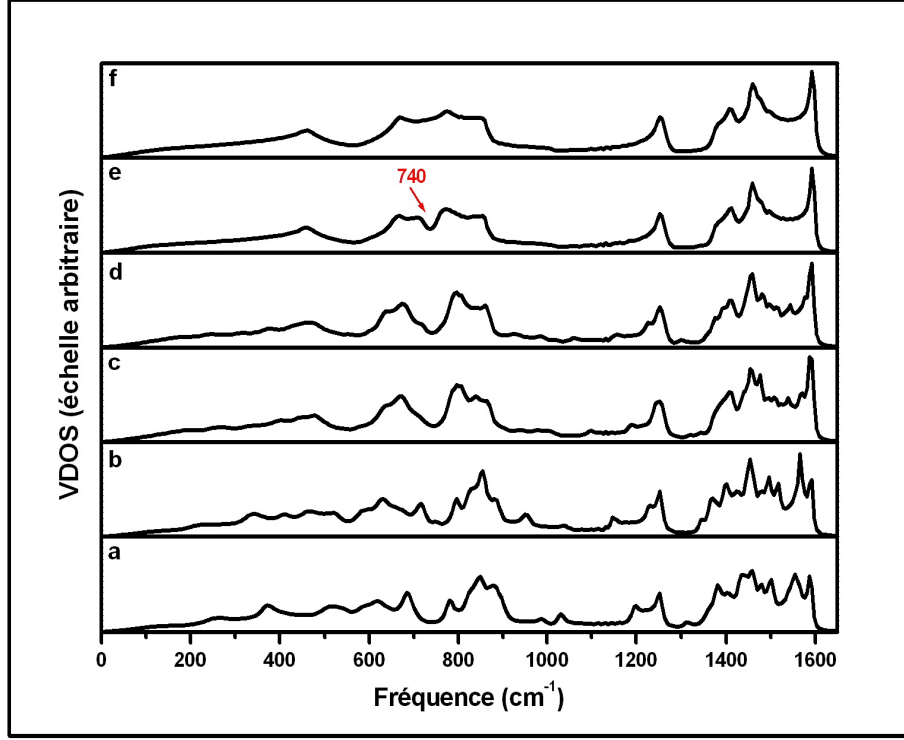


FIG. 3.5: VDOS de tubes parfaits de différentes dimensions et du graphène : a) tube (5,4), b) tube (5,5), c) tube (10,9), d) tube (10,10), e) tube (30,30), f) graphène parfait.

les constantes de force radiales soient les mêmes dans les quatre cas. Cela s'explique par la forte courbure des tubes de petits diamètres. En effet, plus la courbure est forte, plus la force de rappel agissant sur un atome écarté radialement de sa position d'équilibre aura une grande composante radiale. Par conséquent, l'atome oscillera à une fréquence plus élevée.

3.3.2 Systèmes avec défauts

A. Défaut isotopique

Le défaut isotopique est le plus simple à traiter puisque le seul moment où intervient la masse dans le calcul est lors de la construction de la matrice dynamique. Il suffit simplement de remplacer la masse de ^{12}C par celle de ^{13}C à partir de n'importe quelle géométrie de tube. L'effet du défaut isotopique sur les VDOS est très prévisible si on se base sur la formule $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ qui donne la fréquence propre d'oscillation d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté. Il est évident que plus la masse est élevée, plus la fréquence sera petite. Cet effet se retrouve aussi pour des systèmes plus complexes, comme le montre la figure 3.7 où sont présentées plusieurs VDOS d'un tube (10,9). Le tube construit entièrement avec des ^{13}C (courbe b)) voit sa VDOS se

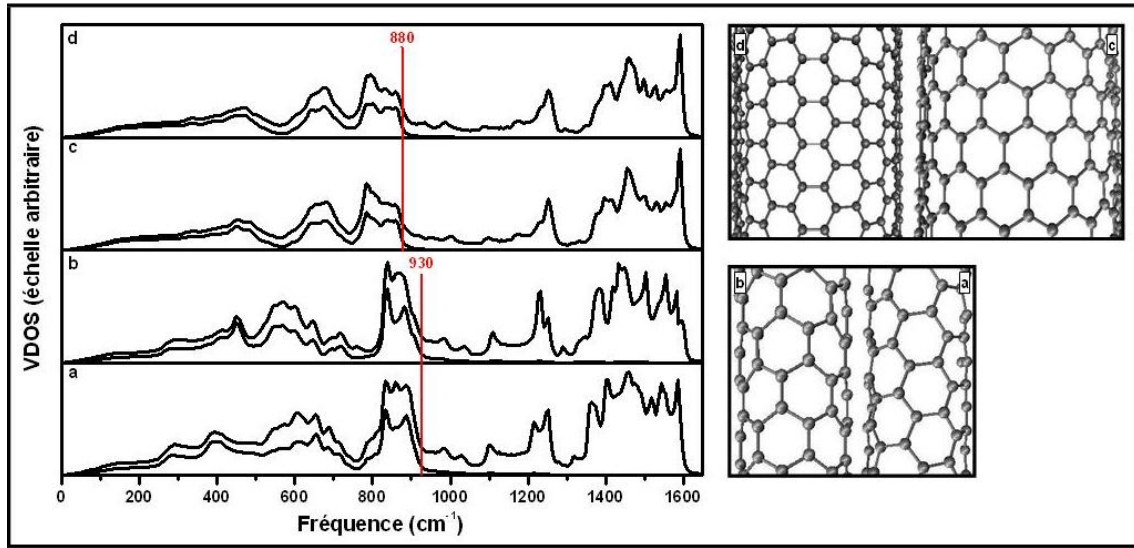


FIG. 3.6: VDOS totales (courbes supérieures) et radiales (courbes inférieures) de deux couples de nanotubes ayant le même rayon : a) tube (5,3) et b) tube (7,0), c) tube (19,0) et d) tube (11,11). L'organisation des atomes de chaque tube est présentée à droite où seule la moitié du cylindre est dessinée pour une question de visibilité (les tubes sont bien de même rayon mais les images ne sont pas à la même échelle).

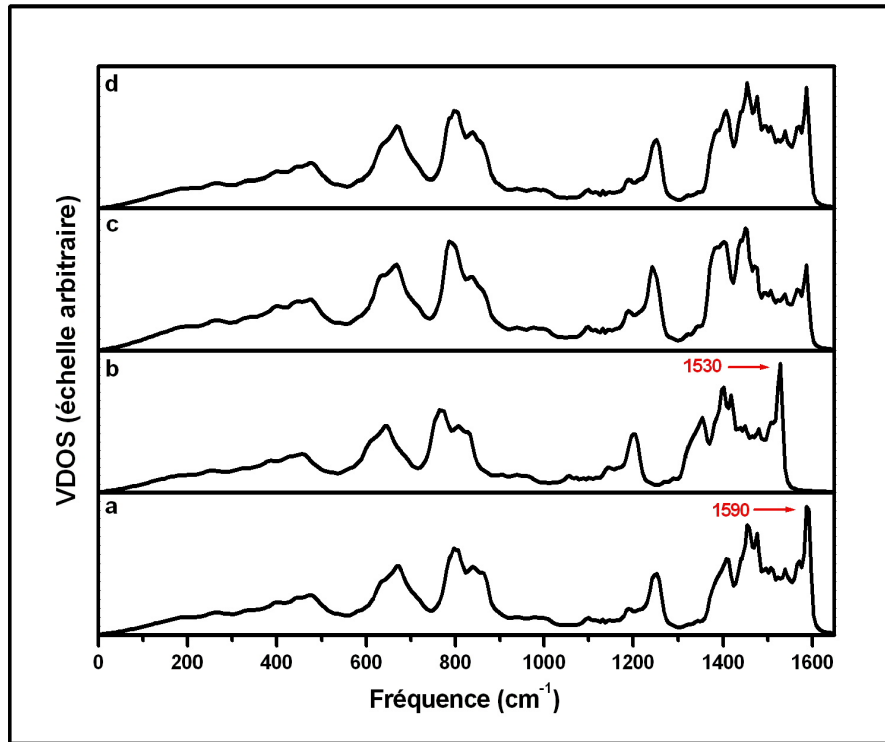


FIG. 3.7: VDOS de tubes parfaits (10,9) composés avec les isotopes 12 et 13 du carbone : a) VDOS d'un tube formé d'atomes de ^{12}C , b) VDOS d'un tube formé d'atomes de ^{13}C , c) VDOS sur un atome de ^{13}C isolé sur un tube de ^{12}C , d) VDOS du premier voisin du ^{13}C précité.

comprimer vers les basses fréquences par rapport au tube parfait ^{12}C (courbe a)). On note clairement qu'il n'y a aucune autre altération de la VDOS. Pour revenir au modèle simple d'oscillation, on remarque que le rapport des masses atomiques utilisées lors de la résolution numérique⁴ est égal (à une erreur relative de moins de 0,5%) au carré du rapport des fréquences les plus élevées ($\frac{1590}{1530} = \sqrt{\frac{13.013}{12.011}}$). Les deux dernières courbes (c) et d)) comparées à la courbe a) démontrent que la présence d'un ^{13}C dans le tube ne change pratiquement pas la VDOS de ses voisins directs. Par conséquent, au vu des faibles impacts sur les fréquences propres d'oscillations et étant donné qu'en moyenne, sur cent atomes de ^{12}C on en compte un de ^{13}C , on pourra, dans la suite du travail, négliger la présence du ^{13}C dans les structures.

B. Le défaut de Stone-Wales

Dans cette première étude, nous nous sommes principalement concentré sur le défaut de Stone-Wales dont la liaison centrale est parallèle à l'axe du tube⁵. Cette géométrie a tendance à courber la surface du tube vers l'intérieur (voir figure 3.8). Le défaut de Stone-Wales est un défaut local ou *point defect* car il n'induit pas de distorsion du réseau à grande échelle. Seuls les hexagones proches sont influencés par sa présence. Pour réaliser une étude correcte, plusieurs sites atomiques ont été sélectionnés sur les tubes dans le but de déterminer quels sont les singularités des VDOS qui sont induites par le défaut. Ensuite, afin de s'assurer que nous avons sélectionné de bonnes candidates, des tubes de différentes chiralités sont considérés. Concrètement, nous avons commencé l'étude sur différents sites atomiques d'un tube (10,9) (présentés à la figure 3.9). Nous avons ensuite vérifié que les pics sélectionnés se retrouvaient bien dans les VDOS de tubes du type (10, n) où $n \in \{4, 5, 6, 7, 8, 9, 10\}$. Enfin nous avons joué sur une plus grande plage de diamètres en considérant des tubes *armchairs* (n,n) avec $n \in \{5, 6, 8, 20, 30\}$, jusqu'au graphène.

Le premier résultat que nous commenterons se trouve à la figure 3.10. En comparant les courbes c), d) et e) de la liaison centrale, de l'heptagone et du pentagone avec la courbe a) du tube parfait, deux pics intéressants se révèlent : celui vers 1020 cm^{-1} situé dans une gamme de fréquence qui correspond à une zone plate de la VDOS du tube parfait et celui vers 1270 cm^{-1} qui pourrait correspondre à une translation du pic parfait situé vers 1250 cm^{-1} . Ces deux pics ont l'avantage de ne pas être présents dans la VDOS du tube parfait et de se trouver sur tous les sites atomiques du défaut. Il faut cependant qu'ils restent localisés sur le défaut pour prétendre caractériser ce dernier. La VDOS sur les trois hexagones juxtaposés au défaut confirment ce fait (courbe b)).

⁴Nous avons pris $M_{^{12}\text{C}} = 12.011 \text{ uma}$ et $M_{^{13}\text{C}} = 13.013 \text{ uma}$.

⁵Par parallèle, nous entendons plus rigoureusement que la projection de la liaison centrale sur la direction de l'axe du tube est plus grande que la projection sur la direction perpendiculaire à l'axe. Ceci permet d'être plus concis pour caractériser l'orientation d'un défaut de Stone-Wales.

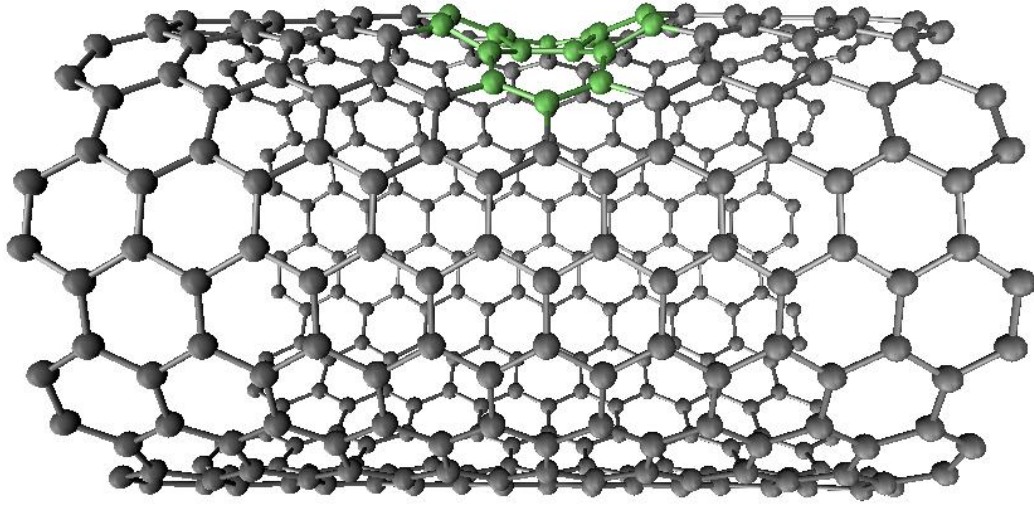


FIG. 3.8: Présentation du renforcement provoqué par les deux couples pentagone-heptagone du défaut de Stone-Wales.

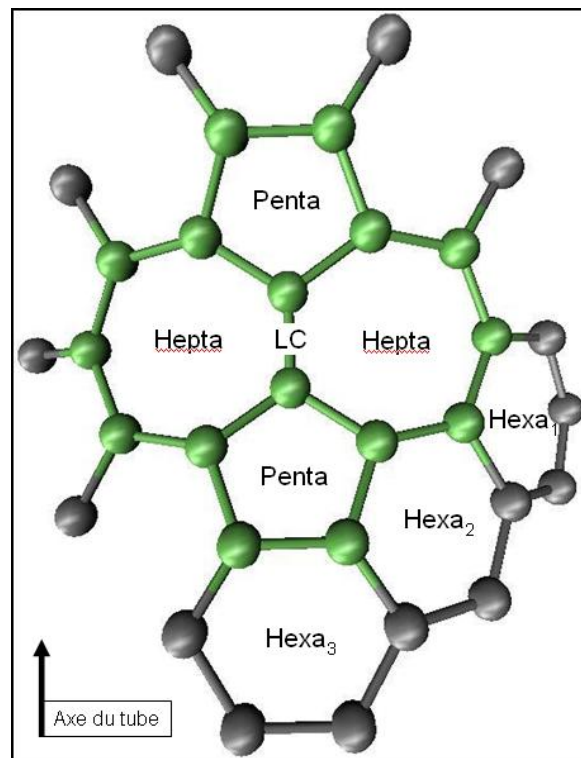


FIG. 3.9: Illustration du défaut de Stone-Wales sur un tube (10,9) et présentation des sites atomiques importants qui le constituent. Le tube n'est pas présenté en entier pour une question de visibilité. "LC" symbolise "liaison centrale".

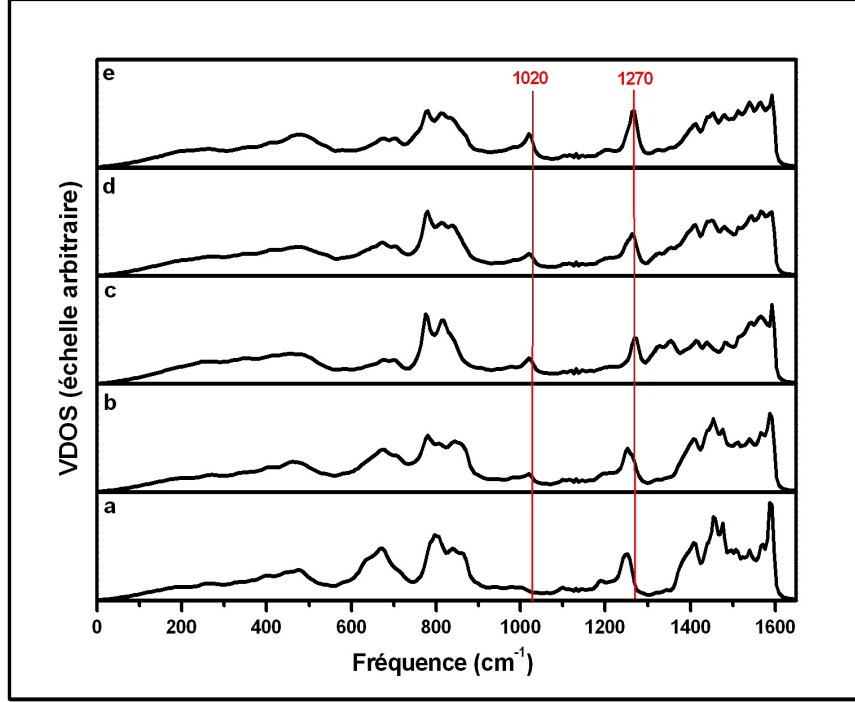


FIG. 3.10: VDOS d'un tube (10,9) et du même tube avec un défaut de Stone-Wales : a) tube (10,9) parfait, b) moyenne sur les sites atomiques des trois hexagones (voir figure 3.9), c) les deux atomes de la liaison centrale, d) les deux heptagones, e) les deux pentagones.

En effet, le pic à 1270 cm^{-1} n'est plus présent et celui à 1020 cm^{-1} est en passe de disparaître. A titre d'information, la VDOS calculée uniquement sur les sites atomiques n'appartenant pas au défaut mais constituant une partie des hexagones 1,2,3 (résultats non présentés ici), confirment le retour à la normale avec un pic à 1020 cm^{-1} qui disparaît complètement. Il n'existe aucune singularité supplémentaire permettant de caractériser le défaut de Stone-Wales. Toutes les autres différences entre les VDOS sont principalement des variations de hauteur, pour des pics préexistants dans les VDOS de tubes parfaits (exemple : vers 650 cm^{-1} , effondrement du pic et au-delà de 1400 cm^{-1} , effondrement des hautes fréquences).

Les pics à 1020 cm^{-1} et 1270 cm^{-1} sont les deux candidats potentiels permettant de caractériser le défaut dans les nanotubes de carbone. Les figures 3.11 et 3.12 témoignent de leurs présences pour des tubes de différents diamètres et chiralités. Premièrement, on peut remarquer que le pic à 1020 cm^{-1} pour le tube (10,9) voit sa fréquence varier en fonction du diamètre du tube considéré. Il passe d'environ 1040 cm^{-1} pour un tube (5,5) à environ 1010 cm^{-1} pour un plan de graphène (courbes b) et g), figure 3.12). La décroissance de la fréquence en fonction du diamètre pour les tubes *armchairs* peut être ajustée sur une exponentielle du type :

$$\omega = y + A e^{-d/d_0}, \quad (3.4)$$

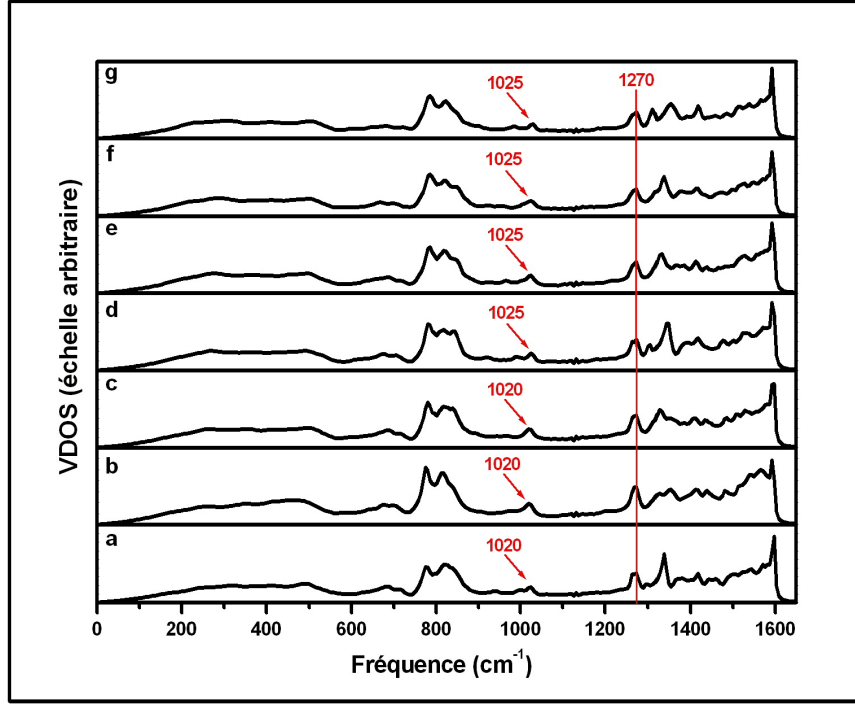


FIG. 3.11: VDOS de tubes $(10,n)$ contenant un défaut de Stone-Wales et dont n varie de 4 à 10 : a) tube $(10,10)$, b) tube $(10,9)$, c) tube $(10,8)$, d) tube $(10,7)$, e) tube $(10,6)$, f) tube $(10,5)$, g) tube $(10,4)$.

où d est le diamètre du tube, $y = 1014,28674 \text{ cm}^{-1}$, $A = 115,69323 \text{ cm}^{-1}$ et $d_0 = 2,73577 \text{ Å}$ avec un $\chi^2 = 0,10713$. La forme exponentielle peut aussi ajuster les fréquences des tubes chiraux (figure 3.12) mais avec un $\chi^2 = 2,19233$. Ces variations de fréquence en fonction du diamètre peuvent certainement s'expliquer par les plus grandes contraintes que subit le défaut sur un tube de plus faible diamètre. Deuxièmement, on remarque sur les figures 3.11 et 3.12 que le pic à 1270 cm^{-1} est à fréquence constante mais que c'est son amplitude qui varie légèrement en fonction du tube. Notons finalement la présence d'un pic à 585 cm^{-1} dans la VDOS du graphène (courbe b), figure 3.12). Le fait qu'il ne corresponde à aucun pic dans les autres VDOS vient d'une optimisation différente du défaut de Stone-Wales pour le graphène. Nous avons utilisé une méthode *ab initio* dans ce cas. Le but était d'être sûr que le pic à 1020 cm^{-1} du tube $(10,9)$ n'était pas un artefact provenant de l'emploi du potentiel de Brenner. Ce dernier résultat le confirme. Le pic à 585 cm^{-1} peut s'expliquer par le fait que le potentiel de Brenner tend à incurver le tube lors de l'optimisation, ce que les méthodes *ab initio* font moins. Le défaut alors moins contraint radialement profite de modes d'oscillation radiaux différents, dont ceux (celui?)⁶ composant le pic à 585 cm^{-1} . Cette hypothèse est confirmée par un calcul

⁶Avec notre méthode, il n'est pas possible de déterminer la contribution des modes pour un pic donné puisque plusieurs modes en forment généralement un.

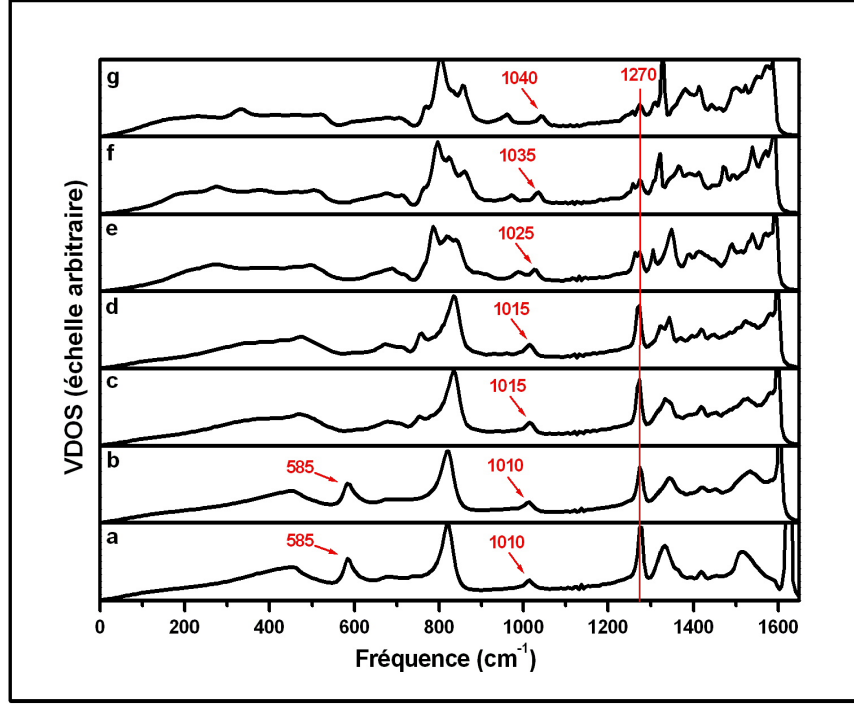


FIG. 3.12: VDOS du graphène (b) et de 6 tubes armchairs contenant un défaut de Stone-Wales : a) tube (50,50) non relaxé, c) tube (30,30), d) tube (20,20), e) tube (8,8), f) tube (6,6), g) tube (5,5).

sur un défaut de Stone-Wales d'un tube (50,50) non optimisé, dont le défaut reste en surface. La VDOS montre bien le pic à 585 cm^{-1} (courbe a)). Remarquons en passant que le pic à 1010 cm^{-1} est également présent. Il apparaît aussi que la fréquence de coupure est légèrement plus élevée dans ce cas.

Afin de confirmer les signatures vibrationnelles du défaut étudié seul, nous avons sélectionné deux structures haeckelites formées à partir de Stone-Wales collés les uns aux autres. La première structure, nommée haeckelite1, possède toutes les liaisons centrales des Stone-Wales parallèles à l'axe du tube tandis que la seconde, haeckelite2, les a perpendiculaires à cet axe (voir figure 3.4). Pour cette étude, nous avons comparé les VDOS des haeckelites 1 et 2 avec des Stone-Wales de même orientation sur des tubes possédant environ le même diamètre (tubes (10,10) et (17,0) avec un seul défaut). Les spectres VDOS représentés sur la figure 3.13 de gauche mettent bien en évidence le pic à 1020 cm^{-1} rencontré plus haut. Le pic à 1270 cm^{-1} cité précédemment se situe ici vers 1265 cm^{-1} pour le tube (10,10). L'haeckelite1 quant à lui ne parvient pas à maintenir ces modes et le pic apparaît à plus haute fréquence vers 1285 cm^{-1} . Dans la première partie, aucune étude n'a été faite sur le défaut de Stone-Wales dont la liaison centrale est orientée perpendiculairement à l'axe du tube. La figure de droite permet de repérer un pic vers 1015 cm^{-1} pour le tube (17,0). Par conséquent, le pic caractéristique

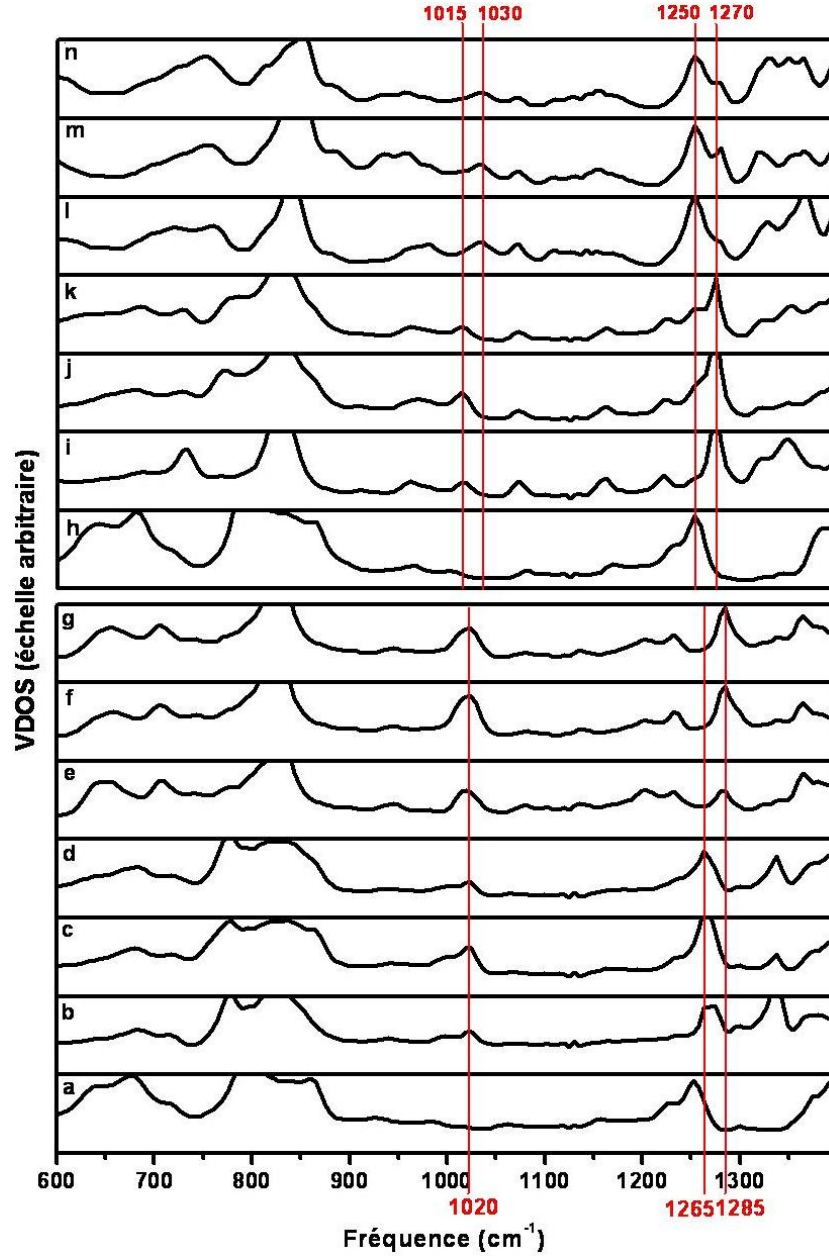


FIG. 3.13: VDOS mettant en évidence les singularités du défaut de Stone-Wales dans les haeckelites. Sont représentées sur le graphique de gauche, les VDOS pour : un atome du tube parfait (10,10) (a), un défaut de Stone-Wales dans un tube (10,10) (liaison centrale (b), pentagone (c), heptagone (d)), un défaut de Stone-Wales dans l'haeckelite1 (liaison centrale (e), pentagone (f), heptagone (g)). Pour le graphique de droite, sont représentées les VDOS pour : un atome du tube parfait (17,0) (h), le défaut de Stone-Wales dans un tube (17,0) (liaison centrale (i), pentagone (j), heptagone (k)) et enfin un défaut de Stone-Wales dans l'haeckelite2 (liaison centrale (l), pentagone (m), heptagone (n)).

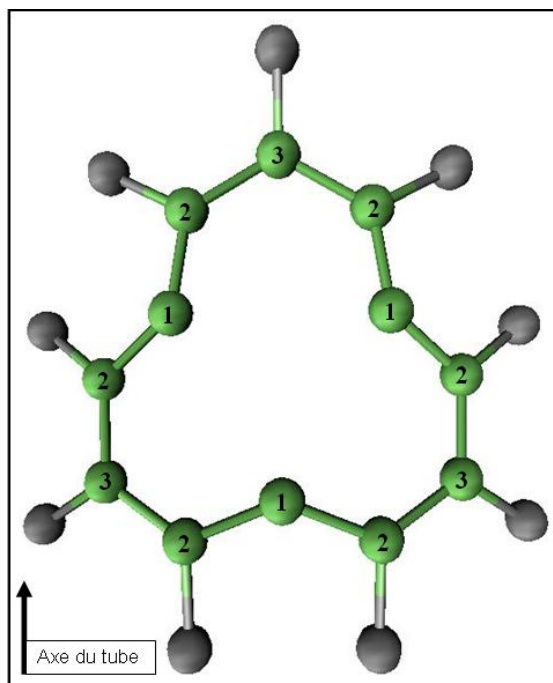


FIG. 3.14: Les trois sites remarquables de la lacune sur un tube $(18,0)$ numérotés de 1 à 3 selon leur position par rapport au centre du défaut. Pour une question de visibilité, seuls les atomes du défaut sont représentés.

du Stone-Wales semble exister aussi pour cette seconde orientation du défaut sur un tube. L'haeckelite2 ne possède pas de pic à 1015 cm^{-1} mais plutôt vers 1030 cm^{-1} . Cette dissimilitude s'explique par la différence qui existe entre les géométries des deux structures. Le tube $(17,0)$ est un cylindre déformé très localement par la présence du défaut de Stone-Wales mais l'haeckelite2 de son côté est déformé sur toute sa surface par une suite de creux et de crêtes. Ces "vagues" sont d'ailleurs beaucoup plus présentes sur l'haeckelite2 que sur le 1 (voir figure 3.4) et sont peut-être à l'origine de cette différence de fréquence. Finalement, le défaut de Stone-Wales sur le tube $(17,0)$ présente également le pic à 1270 cm^{-1} alors que pour l'haeckelite2, il est plutôt présent vers 1250 cm^{-1} comme pour le tube $(17,0)$ parfait.

C. La lacune

Nous avons étudié la lacune sur un tube $(18,0)$ en considérant trois sites atomiques caractéristiques du défaut (voir figure 3.14). Bien que la représentation de la lacune en donne l'impression, les sites possédant le même numéro ne sont pas tous équivalents car lorsque la lacune est présente sur un tube, elle perd la symétrie apparente à la figure 3.14. Par exemple, les atomes "1" du haut ne sont pas équivalents à celui du bas en raison de la courbure du tube. Malgré tout, chaque VDOS sera une moyenne sur tous les sites atomiques du même groupe puisque le but est de faire ressortir des

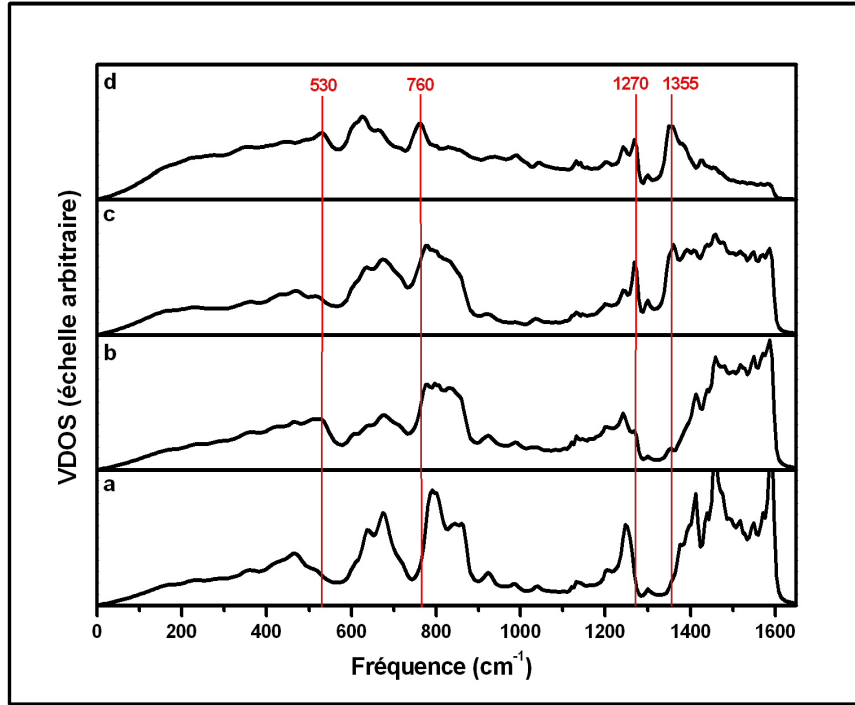


FIG. 3.15: VDOS du tube (18,0) parfait et des trois sites atomiques de la lacune : a) tube (18,0), b) atomes numérotés "3", c) atomes numérotés "2", d) atomes numérotés "1".

caractéristiques globales du défaut et non des traits particuliers. La figure 3.15 présente les VDOS du tube parfait et du défaut. L'examen détaillé des spectres montre quatre singularités situées respectivement à 530, 760, 1270, et 1355 cm^{-1} pouvant servir de pics caractéristiques pour la lacune. Le pic à 530 cm^{-1} est bien marqué, principalement sur les trois atomes centraux. Il est plus diffus sur les trois atomes "3" et pour ainsi dire inexistant sur les six atomes "2". Le pic à 760 cm^{-1} n'est présent que pour les atomes "1" comme s'il était fortement localisé au centre du défaut. Il y a cependant une manière plus correcte de comprendre l'origine de la présence de ce pic isolé. Il peut en effet venir de l'effondrement de la VDOS aux fréquences comprises entre 760 et 900 cm^{-1} , comme si les atomes "1" n'étaient pas excités par les modes d'oscillation à ces fréquences, présentes pourtant pour les courbes a), b) et c). Le pic à 760 cm^{-1} de la courbe d) reste donc seul, bien visible dans la VDOS des atomes du centre de la lacune mais inexploitable en tant que signature vibrationnelle. Nous pouvons donc le laisser sur le côté. Le pic à 1270 cm^{-1} est bien marqué pour tous les sites du défaut néanmoins il correspond exactement au pic mis en évidence dans les VDOS du défaut de Stone-Wales. On peut supposer que ce pic est spécifique aux défauts en général. Le défaut suivant qu'on étudiera avec ce modèle confirmera ou infirmera cette hypothèse. Le dernier pic à 1355 cm^{-1} apparaît clairement sur les sites atomiques "1" et "2" mais n'est pratiquement pas visible sur les sites "3". Il semble caractéristique de la

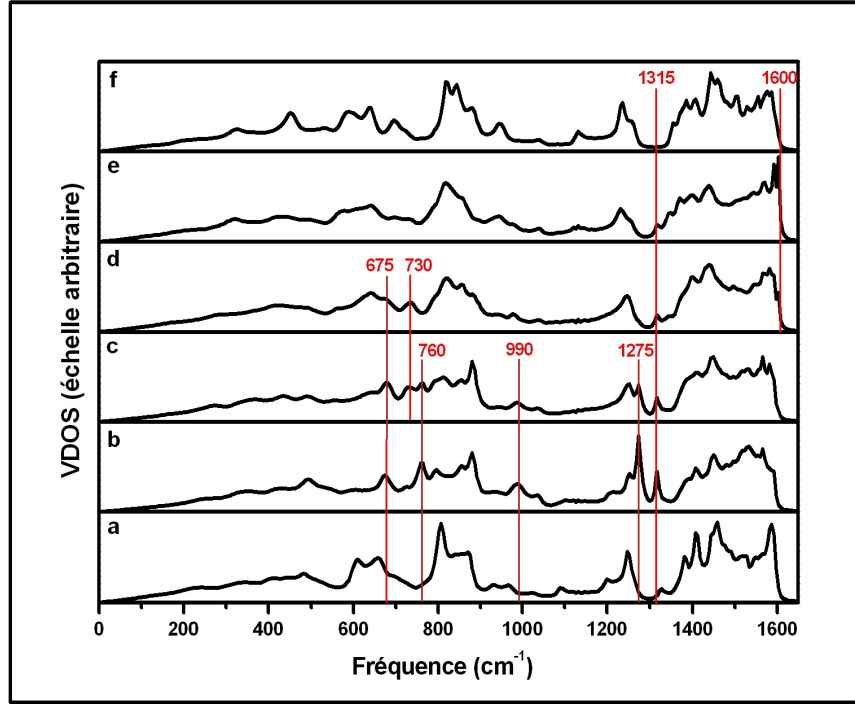


FIG. 3.16: VDOS de différents sites le long de la jonction entre un tube parfait (12,0) (a) et un tube parfait (9,0) (f). Les autres courbes représentent les VDOS du pentagone (b), de l'hexagone voisin du pentagone (c), de l'hexagone voisin de l'heptagone (d) et de l'heptagone (e). Le pentagone, l'heptagone et les deux hexagones peuvent être visualisés à la figure 3.3.

lacune dans le sens qu'il correspond au premier pic du groupe des hautes fréquences et qu'il se trouve à plus basse fréquence que celui du tube parfait, vers 1375 cm^{-1} . Il est possible que les liaisons pendantes soient la cause de ce léger glissement vers les basses fréquences. Dans le même ordre d'idée, l'absence des trois liaisons au centre du défaut se fait très nettement sentir pour les trois atomes "1" pour lesquels on voit l'effondrement des hautes fréquences au-dessus de 1360 cm^{-1} dans les VDOS (courbe d)).

D. Jonction entre un tube (12,0) et un tube (9,0)

La jonction entre ces deux nanotubes est formée par deux défauts distincts servant à faire varier le rayon de la structure (voir figure 3.3). Ce système permet donc de considérer l'étude du pentagone et de l'heptagone séparément. La figure 3.16 présente les VDOS en partant du tube parfait (12,0) en passant par le pentagone, les deux hexagones, l'heptagone et enfin le tube parfait (9,0). Considérons tout d'abord trois singularités du pentagone situées chacune vers 675 , 760 et 990 cm^{-1} , toutes les trois absentes des VDOS des tubes parfaits. La première est présente sur les deux hexagones menant à l'heptagone tandis que les deux autres ne sont présentes que sur le pentagone et son hexagone voisin. Ces trois premiers pics peuvent servir de signature vibrationnelle

pour le pentagone. Toujours à proximité du pentagone, nous remarquons un pic vers 1275 cm^{-1} qui correspond à la signature mise en évidence pour les autres défauts. Le pic voisin présent à sa gauche (vers 1250 cm^{-1}) voit son amplitude augmenter alors qu'on passe du pentagone vers l'hexagone. L'hexagone supporte donc ces deux groupes de modes à 1275 et 1250 cm^{-1} alors que l'un ou l'autre disparaît lorsqu'on considère le pentagone ou le tube parfait. Le pic situé vers 730 cm^{-1} n'apparaît pour sa part que sur les hexagones de la jonction. Enfin, un pic caractérisant toute la jonction pourrait être celui situé à 1315 cm^{-1} . Il est en effet présent partout le long de la jonction et absent du tube (9,0). Enfin, nous remarquons que l'heptagone ne fournit aucune singularité particulière permettant de le différencier d'un hexagone du tube (9,0). Sa fréquence de coupure est toutefois plus élevée que celle du tube (9,0) et le pic correspondant (1600 cm^{-1}) pourrait servir de repère pour l'heptagone.

3.4 Conclusions

Dans cette première partie, nous avons étudié les signatures vibrationnelles d'une série de défauts sur base de leurs VDOS locales. Le modèle empirique que nous avons utilisé pour ces calculs a l'énorme avantage d'être facile à mettre en oeuvre. De plus, comme il ne demande pratiquement pas de ressources informatiques lors du calcul numérique, toute l'étude a pu être menée sur un ordinateur conventionnel⁷. Ceci permet d'analyser un plus grand nombre de systèmes et donc de réaliser une étude systématique en faisant varier la chiralité des tubes pour chaque défaut. Ce modèle simple impose aussi à la matrice dynamique de respecter par construction la symétrie de translation. De ce fait, pour un système correctement optimisé, les fréquences propres sont toutes réelles.

Voici un bref résumé des quelques signatures vibrationnelles mises en évidence pour les défauts. Tout d'abord le pic situé vers $1265\text{--}1275\text{ cm}^{-1}$ est présent dans les spectres de tous les systèmes imparfaits étudiés. Pour le Stone-Wales, nous avons relevé un pic compris entre 1010 et 1040 cm^{-1} qui varie en fonction du diamètre du tube. L'étude des haeckelites confirme sa présence et permet même de prédire son existence aux spectres de systèmes dans lesquels le Stone-Wales possède sa liaison centrale perpendiculaire à l'axe du tube. La lacune de son côté a été étudiée sur un tube (18,0) et est caractérisée par deux singularités situées vers 530 et 1355 cm^{-1} . La jonction entre le tube (12,0) et le (9,0) fait apparaître un pic à 1315 cm^{-1} qui est présent sur tous les sites étudiés entre le pentagone et l'heptagone. Plus spécifiquement, trois singularités sont présentes

⁷Nous entendons ici qu'il n'a pas été nécessaire d'utiliser une plate-forme de calcul intensif. Pour fixer les idées, notons que nous avons utilisé un Intel Pentium 4, 3,2 GHz et 1 Go de mémoire RAM.

pour le pentagone (675, 760, 990 cm^{-1}) et une essentiellement sur les deux hexagones (730 cm^{-1}). Enfin, nous avons également conclu que l'abondance isotopique du carbone et le faible impact du ^{13}C sur les fréquences de vibrations de ses voisins nous autorisent à ne considérer que du ^{12}C dans les structures.

Le défaut de Stone-Wales a été étudié très en profondeur dans cette première partie. Il a permis de mettre en évidence quelques faiblesses du modèle, notamment l'incapacité de tenir compte de l'augmentation des forces d'interaction lorsque la distance entre les atomes diminue. Par exemple, la longueur de la liaison centrale étant plus courte que les autres, on devrait pouvoir observer des fréquences plus élevées que la fréquence de coupure du graphène dans les spectres VDOS du défaut. Le modèle étant trop simple que pour être capable de reproduire un tel résultat, nous nous sommes attardés moins longtemps sur les autres défauts.

Comme il vient d'être mentionné, les constantes de force sont constantes quelle que soit la distance entre les atomes de la structure considérée puisqu'elles ont été calculées pour des atomes de carbone organisés selon le réseau cristallin du graphite. On peut néanmoins se servir de ces constantes de force pour décrire les interactions atomiques au sein de nanotubes parfaits sans pour autant s'inquiéter de négliger les effets de courbure des tubes. En effet, toute interaction peut être décrite par un tenseur de force représenté dans la base locale de la liaison considérée, selon l'orientation particulière de cette dernière. Pour construire la matrice dynamique, tous les tenseurs sont ramenés dans la base générale du système. C'est ce changement de base qui permet de respecter les angles selon lesquels deux atomes interagissent. Les VDOS des nanotubes parfaits ne souffrent donc d'aucune autre approximation que celles imposées lors de l'ajustement des constantes de force aux données expérimentales du graphène [59]. Ceci reste vrai pour autant qu'on considère des tubes assez grands car pour les petits tubes, la courbure est trop forte et les liaisons carbone-carbone s'influencent à un point tel que les interactions en sont modifiées. Cette modification peut être reliée à l'énergie élastique emmagasinée dans le tube suite à la courbure des liaisons. Bien que cet effet se retrouve également lorsqu'on traite des défauts dans les tubes, ces derniers induisent des changements beaucoup plus conséquents aux intensités des interactions carbone-carbone, soit par le biais de variations des longueurs de liaisons, soit par des modifications des angles entre celles-ci. En conséquence, un défaut perturbe tellement l'environnement et la connectivité des atomes d'un système qu'il n'est plus correct d'utiliser les constantes de force du graphite parfait pour la description des interactions atomiques. Il est essentiel d'améliorer le modèle en intégrant la variation des interactions en fonction des distances et des angles.

La plupart des résultats décrits dans cette section ont fait l'objet d'une publication dans la revue *Carbon* [70].

Chapitre 4

Deuxième approche : le potentiel REBO2

Dans cette seconde approche, la méthode de calcul de la matrice dynamique a été modifiée afin d'améliorer la description théorique des interactions carbone-carbone dans les systèmes parfaits et dans les nanotubes contenant des défauts. Il n'est plus question ici d'utiliser systématiquement les constantes de force du graphène, mais bien de les calculer pour chaque interaction atomique particulière à partir du potentiel REBO2. Le but est d'affiner les résultats tirés des spectres VDOS du précédent modèle, tout en considérant de nouveaux systèmes contenant des défauts.

4.1	Description du potentiel	56
4.2	Calcul numérique des tenseurs de constantes de force et construction de la matrice dynamique	57
4.3	Les nanorubans de carbone	60
4.3.1	Description des systèmes étudiés	60
4.3.2	Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats . .	61
4.3.3	Conclusions	71
4.4	Les nanotubes de carbone	73
4.4.1	Description des systèmes étudiés	73
4.4.2	Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats . .	76
4.4.3	Comparaisons avec une méthode <i>liaisons fortes</i>	115
4.4.4	Résumé	118
4.4.5	Conclusions	121

4.1 Description du potentiel

Le potentiel REBO2 [71], où l’acronyme anglais est tiré de *second-generation reactive empirical bond order potential*, est un potentiel empirique développé dans le but de modéliser les liaisons chimiques intramoléculaires aussi bien pour de petites molécules hydrocarbonées que pour le graphite, le graphène ou le diamant. La forme analytique du potentiel est directement inspirée du formalisme d’Abell [72] qu’a utilisé Tersoff [62–64] pour décrire les molécules formées de silicium, de germanium ou de carbone. Brenner [61] a ensuite repris l’expression du potentiel pour le carbone et y a rajouté différents termes afin de tenir compte notamment d’effets non-locaux. REBO2 est alors une amélioration probante du REBO premier du nom en terme de qualité des calculs des énergies, des longueurs de liaisons, des constantes de force, des propriétés élastiques et des énergies de défauts interstitiels. Ces améliorations n’altérant pratiquement pas la simplicité de l’expression analytique, REBO2 est un potentiel nécessitant peu de ressources informatiques même pour de grands systèmes. La rapidité avec laquelle on peut l’évaluer et la précision de ses prédictions en font un candidat idéal pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire.

Dans le formalisme d’Abell, l’expression analytique générale d’une énergie potentielle (V) est la suivante :

$$V = \sum_i \sum_{j>i} f_c(r_{ij}) [V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})], \quad (4.1)$$

où $f_c(r)$ est une fonction de coupure qui permet d’annuler toute interaction atomique au-dessus d’une certaine limite. Les fonctions V^R et V^A représentent respectivement les parties répulsive et attractive du potentiel. b_{ij} quant à lui, connu sous le nom anglais de *bond order*, est un facteur permettant de prendre en compte les effets des atomes présents dans l’environnement direct de i et j . Dans l’expression de REBO2, de nombreux paramètres furent adaptés afin que le potentiel s’accorde le plus justement possible avec les données de références choisies dans la littérature (voir l’article de Brenner *et al.* [71], p787). Notons finalement que le potentiel REBO2 n’est pas un potentiel de paires puisque le facteur b_{ij} (*bond order*) fait intervenir les positions des atomes voisins de la liaison $i - j$ sélectionnée. Donc, malgré ce que la forme analytique de l’expression (4.1) peut laisser supposer, REBO2 n’est pas une simple somme de potentiels ne faisant intervenir que les atomes i et j (se reporter à l’annexe, page 129, pour plus de détails).

Le potentiel REBO2 a déjà convaincu par la qualité de ses prédictions, notamment au niveau des propriétés structurales de systèmes graphitiques dont les nanodiamants¹,

¹Le terme nanodiamant est largement utilisé pour une grande variété de matériaux nanoscopiques allant des *clusters* de diamant aux films de diamant cristallins.

les fullèrenes et les nanotubes de carbone [73]. La première version REBO avait, elle aussi, été utilisée avec succès pour l'étude de phonons et des propriétés thermiques de nanostructures de carbone [75].

4.2 Calcul numérique des tenseurs de constantes de force et construction de la matrice dynamique

La formulation mathématique d'un potentiel donne directement accès au calcul des constantes de force dont l'expression générale, définie à la page 19, est donnée par :

$$K_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta}. \quad (4.2)$$

Ces dérivées peuvent s'approximer numériquement en utilisant la formule usuelle [74] :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} = \frac{V_{(1,1)} + V_{(-1,-1)} - V_{(1,-1)} - V_{(-1,1)}}{(2h)^2} + \mathbf{0}(h^2), \quad (4.3)$$

avec

$$V_{(\pm 1, \pm 1)} = V(\dots, r_i^{\alpha\alpha} \pm h, \dots, r_j^{\beta\beta} \pm h, \dots),$$

où h doit être choisi (théoriquement) le plus petit possible afin d'éviter au maximum les erreurs sur la valeur de la dérivée. Il faut néanmoins préciser que la représentation numérique des nombres induit également des erreurs d'arrondis qui poussent à définir une limite inférieure à la valeur de h . Dans les systèmes que nous étudions, le potentiel REBO2 varie harmoniquement pour un h compris entre 10^{-2} Å et 10^{-6} Å. Au-dessus de 10^{-2} Å, les termes de V en h^3 commencent à se faire sentir tandis que au-dessous de 10^{-6} Å, la dérivée se met à diverger. Afin d'éviter que de tels effets jouent sur les valeurs des constantes de force, nous avons pris $h = 10^{-4}$ Å. Il est évident que l'expression (4.3) ne convient pas pour le calcul des constantes de force diagonales $K_{ii}^{\alpha\alpha}$. De ce fait, une seconde formule de dérivée plus adaptée a dû être utilisée [74] :

$$K_{ii}^{\alpha\alpha} = \frac{V_1 - 2V_0 + V_{-1}}{h^2} + \mathbf{0}(h^2), \quad (4.4)$$

avec

$$V_{\pm 1} = V(\dots, r_i^{\alpha\alpha} \pm h, \dots).$$

La formule (4.3) permet de mettre en évidence une propriété intéressante des constantes de force. Pour simplifier les explications, prenons le cas d'une chaîne linéaire d'atomes interagissant uniquement entre plus proches voisins (figure 4.1, V_0). Notons également $V_1 = \frac{V_{(1,1)} + V_{(-1,-1)}}{2}$ et $V_2 = \frac{V_{(1,-1)} + V_{(-1,1)}}{2}$ dans le but de faire ressortir l'idée de moyenne

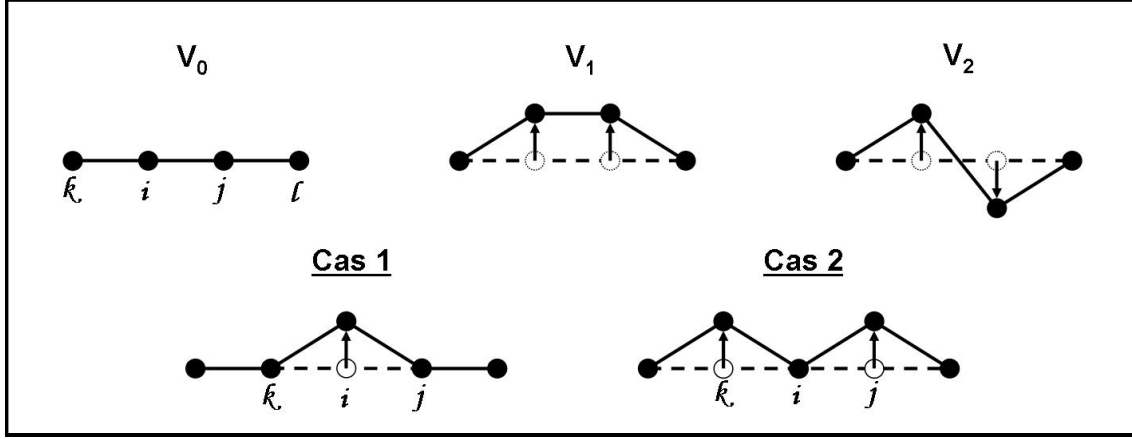


FIG. 4.1: Représentation de quatre atomes (i, j, k, l) d'une chaîne atomique (V_0) dont les atomes i et j sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin de mettre en évidence les deux configurations $(V_1$ et $V_2)$ servant au calcul de la dérivée numérique. Les cas 1 et 2 permettent d'illustrer la notion de force attractive et répulsive en fonction du signe des constantes de force.

dans l'expression (4.3). Après substitution, on peut remarquer que la valeur de la constante de force est directement proportionnelle à la différence $V_1 - V_2$. Intuitivement, pour qu'un système soit dans un état d'équilibre stable, on s'attend à ce que la configuration V_1 de la figure 4.1 possède une énergie inférieure à celle de la configuration V_2 . En d'autres termes, si $V_1 < V_2$, les atomes i et j définissent un système plus stable lorsqu'ils sont en *vis-à-vis* (V_1) plutôt qu'en *position opposée* (V_2). A l'inverse ($V_1 > V_2$), la moindre perturbation au système à l'équilibre le ferait *éclater* puisque i et j minimisent l'énergie par leur éloignement (l'extremum atteint par le potentiel à l'équilibre est dans ce cas un maximum et non plus un minimum). Par conséquent, contrairement au sens physique commun, une constante de force de signe négatif ($V_1 < V_2$) définit un système en équilibre stable. Pour s'en convaincre, partons de l'énergie du système de la figure 4.1 dans le cas d'une oscillation à une dimension. La force s'exerçant sur l'atome i s'écrit dans ce cas :

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial u_i}. \quad (4.5)$$

Conformément à l'expression (2.3) du cas général, le potentiel harmonique est donné par :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l,m} K_{lm} u_l u_m. \quad (4.6)$$

La force devient donc :

$$F_i = -K_{ii}u_i - K_{ij}u_j - K_{ik}u_k, \quad (4.7)$$

car $K_{ij} = K_{ji}$ (voir théorème de Schwarz, équation (2.7)). Dans le cas 1 de la figure 4.1, u_i est positif et on se retrouve avec un système classique d'une oscillation à une masse : pour autant que la constante de force diagonale K_{ii} soit positive, la force sera toujours

orientée à l'opposé du déplacement (voir équation (4.7)). Le cas 2 met en lumière le rôle du signe des constantes de force non diagonales K_{ij} avec $i \neq j$. Si $K_{ij} = K_{ik} > 0$, F_i sera dirigée vers le bas et la force peut alors être assimilée à une force *répulsive*. Dans le cas contraire ($K_{ij} = K_{ik} < 0$), F_i sera dirigée vers le haut et on peut parler de force *attractive*. En conclusion, pour les constantes de force non diagonales, il convient d'utiliser à l'inverse la convention liant le signe au caractère attractif ou répulsif de la force en dérivant.

Au moment de définir les constantes de force, nous avons pris pour acquis le fait que les éléments de matrice $K_{ij}^{\alpha\beta}$ pouvaient être organisés en tenseurs. Or, pour être nommés comme tels, ces derniers doivent en respecter les propriétés, dont la loi de changement de base. Supposons donc un tenseur K , dont les éléments sont notés K^{ij} dans une base orthonormée x_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) et $K^{\alpha\beta}$ dans une seconde base orthonormée x_α ($\alpha \in \{1, 2, 3\}$) qui a subi au plus deux rotations par rapport à la première. La loi de changement de base des tenseurs impose la relation suivante entre les éléments de chaque base :

$$K^{\alpha\beta} = \sum_{i,j} a_i^\alpha a_j^\beta K^{ij}, \quad (4.8)$$

où a_i^α est la projection de x_i sur la direction x_α , ce qu'on peut écrire $\frac{\partial x_i}{\partial x_\alpha}$ en géométrie différentielle. Ce passage en géométrie différentielle n'est en rien superflu puisque, dans le cas qui nous occupe, la définition des tenseurs est justement fonction des dérivées du potentiel selon les directions des vecteurs de base. En écrivant simplement le changement de base à partir des définitions des tenseurs des constantes de force, on retrouve l'équation (4.8) :

$$K^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} = \sum_{i,j} \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial x_\alpha}}_{a_i^\alpha} \underbrace{\frac{\partial x_j}{\partial x_\beta}}_{a_j^\beta} \underbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}}_{K^{ij}}. \quad (4.9)$$

Les calculs numériques des constantes de force peuvent donc être réalisés dans une base orthonormée quelconque. Nous avons choisi de définir une base locale $\{\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z\}$ pour chaque liaison $i-j$ où $\vec{e}_x$ est dirigé le long de l'axe de la liaison à partir de l'atome i , $\vec{e}_z$ pointe selon la direction normale au plan tangent à la surface de la structure et $\vec{e}_y$ est perpendiculaire aux deux premiers vecteurs. Une fois les tenseurs calculés pour toutes les liaisons non-équivalentes du système, il est possible de construire la matrice dynamique. En effet, les liaisons équivalentes possèdent par symétrie la même configuration atomique mais pas la même position dans l'espace. On pourra donc leur assigner le même tenseur de constantes de force dans leurs repères locaux. C'est le changement de base vers le repère général du système qui adaptera les éléments de chaque tenseur à l'orientation particulière de la liaison qu'il décrit. En résumé, les équations (4.3) et (4.4) permettent de calculer les tenseurs de constantes de force de

toutes les liaisons non-équivalentes d'un système et la relation (4.8) sert ensuite à les exprimer dans le repère général. La matrice dynamique est finalement construite à partir de ces constantes de force et des masses des atomes de la structure (voir l'équation (2.12)).

4.3 Les nanorubans de carbone

Avant d'entamer l'étude vibrationnelle des défauts dans les nanotubes, nous avons voulu tester notre nouvelle méthode de calcul des spectres VDOS sur des systèmes plus simples que sont les nanorubans de carbone (voir la description à la page 14). Leur géométrie plane facilite grandement l'utilisation de tenseurs de constantes de force calculés numériquement lors de la construction de la matrice dynamique. De plus, comme la symétrie des nanorubans limite le nombre d'atomes du motif, des calculs *ab initio* ont pu être menés en parallèle grâce à l'expertise de P. Hermet, chercheur post-doc au LPS. Notre méthode de travail et les prédictions de REBO2 ont donc pu être confrontées à cette approche par les *premiers principes*. Les conclusions sont de bonne augure comme en attestent les résultats détaillés dans les sections qui suivent.

4.3.1 Description des systèmes étudiés

La première étape essentielle lors de l'étude de propriétés vibrationnelles est de parvenir à créer des systèmes parfaitement optimisés. En effet, les tenseurs des constantes de force étant calculés à partir des positions d'équilibre des atomes, une erreur dans le processus d'optimisation induit des valeurs de constantes de force erronées et donc des modes instables caractérisés par des fréquences imaginaires. Afin de s'affranchir de toute source de modes instables, nous avons réutilisé l'algorithme du gradient conjugué décrit brièvement à la page 36 en optimisant la position des atomes jusqu'à obtenir une précision de l'ordre de $1.10^{-6} eV/\text{atome}$ sur la valeur de l'énergie². Pour chaque nanoruban, nous n'avons pris en compte que les atomes du motif dans le but de limiter le nombre de variables intervenant dans le calcul. Néanmoins, afin de ne pas isoler le motif de la structure globale, la longueur du vecteur de translation fut optimisée au même titre que les positions. En fin de calcul, on imposait aux positions des atomes de respecter les quelques symétries initiales de la structure puisque, par nature, l'algorithme du gradient conjugué ne les considère pas. Tous calculs faits, les nanorubans optimisés avec le potentiel REBO2 sont caractérisés par des liaisons carbone-carbone de l'ordre de 1,42 Å à l'exception des liaisons du bord qui sont plus proches de 1,41 Å.

²Il est à noter que l'énergie d'atomisation d'un atome de carbone du graphite est de l'ordre 7,40 eV.

Les liaisons carbone-hydrogène sont, pour leur part, légèrement plus grandes que 1,09 Å. De ces nanorubans optimisés, nous en avons sélectionné plusieurs selon la taille de leur largeur et leur appartenance au groupe *armchair* ou *zigzag*. Le but était d'avoir un éventail assez large de résultats pour pouvoir réaliser une étude systématique des propriétés vibrationnelles des nanorubans.

Les calculs *ab initio* réalisés par P. Hermet dans le cadre de notre travail ont permis d'étudier les propriétés vibrationnelles de six nanorubans de différentes tailles ($N=4, 10, 15$) et chiralités. Cependant, les nanorubans étant des systèmes carbonés à 2D, ils demandent au minimum 10 Å de vide pour éviter les interactions entre les plans répétés dans la direction normale lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Comme un système physique entouré de vide demande énormément d'ondes planes pour être correctement défini, les seuls calculs réalisables ont été effectués sur des systèmes de petite taille avec le code ABINIT [76,77]. Ces premiers résultats ont servi à valider la base localisée développée dans le but de traiter les systèmes avec une approche DFT (*density-functional theory*) en se servant du progiciel SIESTA (*spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms*) [78,79]. Les effets d'échange-corrélation étaient traités en LDA (*local-density approximation*). Les détails plus techniques sur cette approche *ab initio* peuvent être trouvés dans notre article [80]. Les géométries des nanorubans optimisés en DFT correspondent très bien à celles prédites avec le modèle REBO2. Les liaisons carbone-carbone sont de l'ordre de 1,42 Å au centre des rubans et de 1,41 Å à leurs bords. Les liaisons carbone-hydrogène sont légèrement plus longues en DFT et atteignent pratiquement 1,10 Å.

Notons que le fait d'imposer les symétries des nanorubans aux systèmes optimisés permet de diminuer la quantité de données brutes à stocker. En effet, seuls les tenseurs des constantes de force caractérisant des liaisons non-équivalentes au sein du motif doivent être calculés. Toutes les autres liaisons peuvent être identifiées à une de ces liaisons particulières dont le tenseur a été calculé³. C'est le changement de repère final vers la base générale du nanoruban qui transforme les tenseurs et les rend directement utilisables pour la construction de la matrice dynamique.

4.3.2 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats

Dans cette étude des propriétés vibrationnelles des nanorubans, nous nous attendions à trouver des modes de vibration localisés sur les bords. Ceci découle d'une première étude théorique réalisée par Igami *et al.* [81] qui démontre l'existence d'un mode

³L'explication se base ici sur les termes K_{ij} des liaisons mais est valable aussi pour les termes K_{ii} des atomes seuls.

de bord transverse optique unique aux rubans de type *armchair*. La confirmation expérimentale de son existence suivit quelques années plus tard [82]. Ce type de modes fut étudié également dans des rubans de différentes largeurs en utilisant le potentiel REBO [75]. Par la suite, une étude théorique des modes Raman actifs réalisée par Zhou *et al.* [83] dans un formalisme de la théorie de la fonctionnelle densité révéla trois modes particuliers des nanorubans. Enfin, une étude systématique de la dispersion des rubans fut menée par Yamada *et al.* [84] en utilisant un modèle de champ de force (*transferable force field model*) et la méthode dite de repliment de zone (*zone folding method*).

Les modes spécifiques aux nanorubans peuvent être mis en évidence en se servant du graphène comme base de comparaison puisque, en tant que plan infini, ses modes de phonons ne sont pas influencés par la présence de bords. Deux méthodes complémentaires peuvent alors être utilisées pour l'assignation de modes de phonons aux nanorubans de carbone. La première, peut-être la plus courante, est employée par les auteurs des références [81] et [75]. Elle consiste en la comparaison des relations de dispersion des nanorubans avec la projection 1D de la relation de dispersion du graphène 2D. Les bandes de phonon de la relation de dispersion des rubans qui ne sont pas noyées dans la projection 1D sont automatiquement assignées à ces derniers. La seconde méthode est celle que nous avons utilisée pour l'étude des défauts dans les tubes. Elle se base sur la comparaison de pics dans les spectres VDOS des rubans et du graphène. Remarquons que ces deux méthodes ont chacune leur limite. Par exemple, si une bande de dispersion des modes de phonons des rubans se trouve localisée dans une région du continuum de la dispersion 1D, la première méthode ne permettra pas de la mettre en évidence. D'un autre côté, si une bande de dispersion des modes de phonons des rubans est fortement dispersive, elle n'engendrera pas de pic net dans le spectre VDOS et la seconde méthode échouera à mettre le mode en évidence.

A. Modes de phonons localisés aux bords des nanorubans

A.1. Modes de phonons transverses dans les rubans *armchairs*

La figure 4.2 compare les VDOS du graphène parfait et de trois rubans *armchairs* de différentes largeurs ($N_{ar}=5, 15$ et 25)⁴. Afin de s'assurer de ne pas confondre des pics de modes de phonons localisés aux bords avec des singularités de van Hove, nous avons également tracé la VDOS des atomes de carbone situés juste à côté des hydrogènes. Un mode de bords aura un pic d'une amplitude à peu près constante dans les VDOS de rubans de différentes largeurs tandis que l'amplitude d'un pic d'une singularité de van Hove variera en fonction de la taille du ruban. En tenant compte de cette remarque,

⁴Dans la suite du travail, un nanoruban *armchair* de largeur $N=a$ sera noté $N_{ar}=a$ et $N_{zz}=a$ dans le cas *zigzag*.

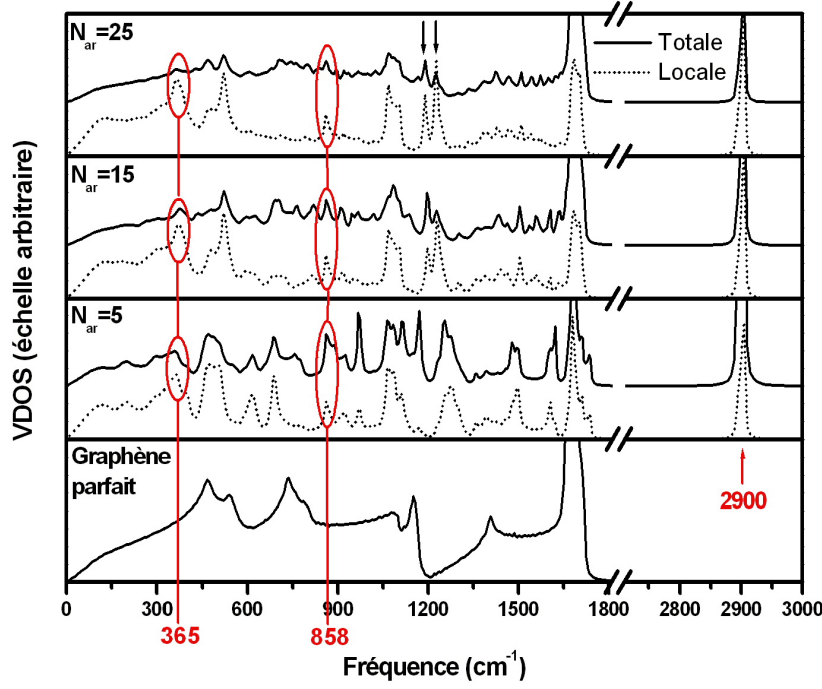


FIG. 4.2: Spectres VDOS du graphène parfait et de trois différents nanorubans *armchairs* $N_{ar}=5, 15$ et 25 . Les courbes en trait plein sont les VDOS totales tandis que les courbes en pointillé correspondent aux VDOS des atomes de carbone voisins des hydrogènes.

deux pics localisés vers 365 et 858 cm^{-1} peuvent être identifiés dans les VDOS de la figure 4.2. Remarquons que le petit nombre d'atomes de carbone définissant le motif permet de générer des matrices dynamiques de petites tailles, grâce à l'emploi du théorème de Bloch. Ces matrices, facilement diagonalisables, donnent la valeur des fréquences propres et des vecteurs propres des oscillations du réseau. Les fréquences des pics détectés dans les spectres VDOS peuvent donc être connues précisément. Une représentation visuelle de l'oscillation elle-même peut également être obtenue à partir des fréquences et des vecteurs propres, en utilisant l'équation (2.13) de la page 21. Dans le cas qui nous occupe, la représentation des vecteurs propres des deux modes mis en évidence permet d'associer le mode à 365 cm^{-1} à un mouvement hors du plan des atomes de carbone situés sur les bords (voir figure 4.3, image a)). Le mode localisé à 858 cm^{-1} quant à lui est assigné à un mouvement des hydrogènes hors du plan (voir figure 4.3, image b)). Ce dernier mode sera discuté plus en détail dans la suite de la présentation des résultats. Sur la figure 4.2 est aussi précisée la fréquence du mode de *stretching* des liaisons carbone-hydrogène située à 2900 cm^{-1} .

Le mode dont le pic se situe à 365 cm^{-1} dans les spectres VDOS avait déjà été repéré avec le potentiel REBO en utilisant la méthode de comparaison des relations de

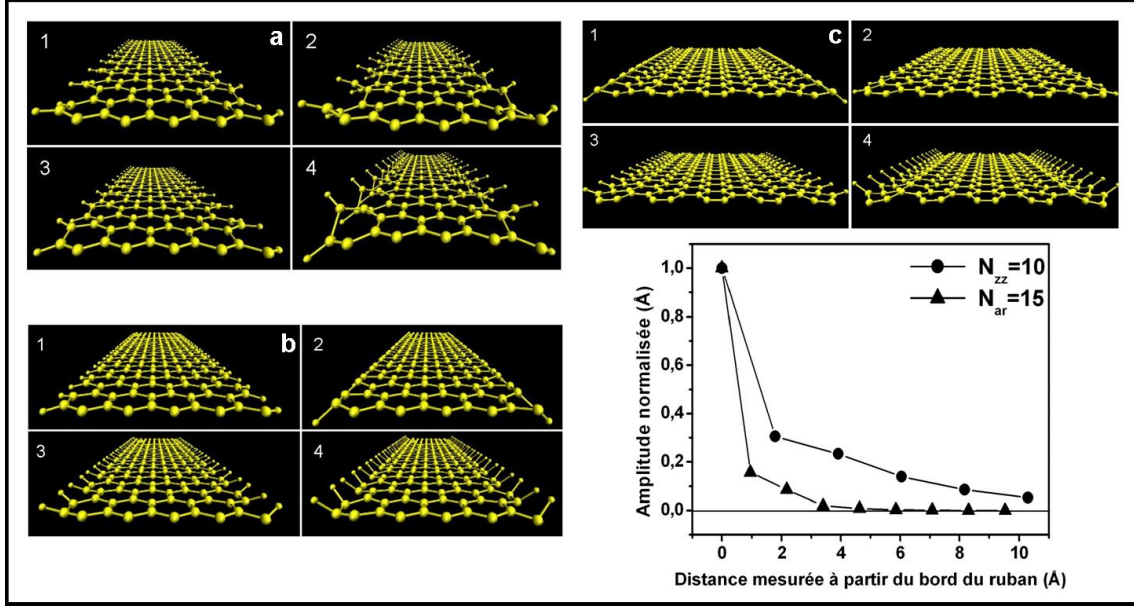


FIG. 4.3: Trois séquences d'instantanés illustrant les oscillations des atomes excités par trois modes au point Γ . a) $N_{ar}=10$ excité par le mode propre correspondant à la fréquence 365 cm^{-1} , b) $N_{zz}=10$ excité par le mode propre correspondant à la fréquence 610 cm^{-1} et c) $N_{ar}=10$ excité par le mode propre correspondant à la fréquence 858 cm^{-1} . Pour chaque séquence, l'ordre des images est indiqué dans le coin supérieur gauche. Le graphique, présent dans le coin inférieur droit, représente quant à lui les amplitudes d'oscillations normalisées du mode centré à 610 cm^{-1} du ruban $N_{zz}=10$ (cercles pleins) et du mode centré à 858 cm^{-1} du ruban $N_{ar}=15$ (triangles). Les deux rubans font environ $20\text{ \AA}$ de large. Les abscisses donnent la distance par rapport au bord du ruban, ce qui signifie que l'amplitude au centre du ruban correspond au dernier point de la courbe. Seuls les ventres des oscillations, c'est-à-dire les valeurs d'amplitudes maximales des carbonnes, sont représentés sur le graphe. Notons que les traits qui lient les points entre eux ne servent qu'à guider les yeux du lecteur.

dispersion [75]. Il fut localisé vers 430 cm^{-1} au point Γ pour des rubans ne possédant pas d'hydrogènes à leurs bords. C'est cette absence de masse qui explique en partie la valeur plus élevée de la fréquence. Une analyse plus rigoureuse basée sur la diagonalisation de la matrice dynamique des nanorubans *armchairs* montre que le pic localisé vers 365 cm^{-1} est en réalité composé d'un doublet dont les deux composantes sont centrées vers 356 cm^{-1} (A) et 362 cm^{-1} (S) dans le cas $N_{ar}=4$. (S) et (A) dénotent le caractère symétrique (les deux bords oscillent en phase) et antisymétrique (les deux bords oscillent en opposition de phase) des deux modes impliqués dans le doublet. Nous avons observé que la différence entre ces deux fréquences diminue [358 (A) et $367 \text{ cm}^{-1} \text{ (S)}$] lorsque la largeur augmente ($N_{ar}=10$) pour finalement converger vers 368 cm^{-1} pour $N_{ar}=15$. Des comportements assez similaires sont observés avec notre approche DFT où les modes de phonons sont situés à 370 cm^{-1} (A) et 405 cm^{-1} (S) pour $N_{ar}=4$, 376 cm^{-1} (A et S) pour $N_{ar}=10$, et 376 cm^{-1} (A et S) pour $N_{ar}=15$. On remarque que les fréquences DFT dégènèrent plus rapidement que celles prédites par REBO2. Néanmoins, les fréquences REBO2 sont systématiquement sous-estimées par rapport aux résultats DFT avec au maximum, une divergence de 6% entre les prédictions des deux modèles.

A.2. Modes de phonons des hydrogènes dans les nanorubans *zigzags*

La figure 4.4 présente les spectres VDOS du graphène et de trois nanorubans *zigzags* de différentes largeurs ($N_{zz}=5, 10$ et 20). Contrairement au cas *armchair*, le mode de phonon transverse décrit plus haut n'a pas d'équivalent dans les rubans *zigzags*. Cependant, à plus haute fréquence, il existe un pic centré vers 610 cm^{-1} qu'on peut assigner à un mode de phonon où les hydrogènes oscillent hors du plan, entraînant avec eux les atomes les plus proches du bord (voir figure 4.3, image c)). Des calculs complémentaires ont montré que ce mode n'existe pas dans les rubans ne possédant pas d'hydrogènes à leurs bords. Sur le graphe de la figure 4.3 sont présentées les amplitudes d'oscillation des atomes d'un ruban $N_{zz}=10$ (courbe avec les cercles) excités par le mode d'hydrogène. Les amplitudes d'oscillation des carbones sont normalisées par l'amplitude de l'hydrogène. On remarque que plus on s'approche du centre du ruban, plus l'amplitude décroît. Des courbes de même type sont obtenues pour des rubans de différentes largeurs. Les oscillations des atomes du centre du ruban peuvent donc être négligées si ce dernier a une largeur supérieure à environ $30 \text{ \AA}$. Ceci implique que dans le cas d'une feuille de graphène où les bords ont été conduits à l'infini, tous les atomes sont statiques. Le mode à 610 cm^{-1} est donc bien spécifique aux rubans *zigzags*.

La possibilité de calculer directement tous les vecteurs et fréquences propres aide à aller un peu plus loin dans l'analyse des spectres VDOS puisqu'elle permet d'expliquer la présence du double pic dans la VDOS du ruban $N_{zz}=5$ (figure 4.4). Ces deux pics sont assignés à la version symétrique et antisymétrique du mode où, respectivement, les deux bords oscillent en phase et en opposition de phase. Afin de caractériser précisément les

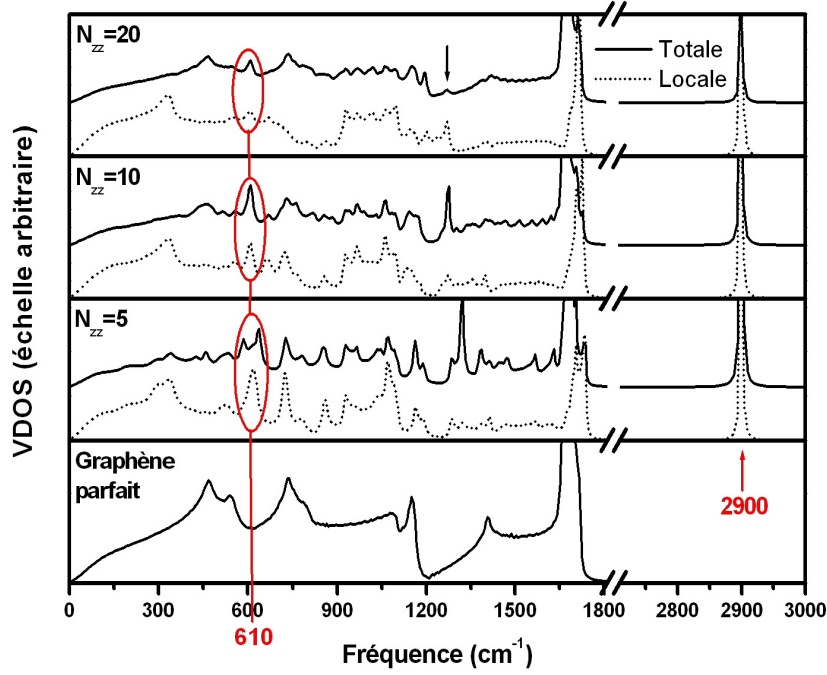


FIG. 4.4: Spectres VDOS du graphène parfait et de trois différents nanorubans zigzags $N_{zz}=5$, 15 et 25. Les courbes en trait plein sont les VDOS totales tandis que les courbes en pointillé correspondent aux VDOS des atomes de carbone voisins des hydrogènes.

fréquences de ces modes particuliers, nous avons étudié systématiquement les rubans zigzags dont la largeur varie de $N_{zz} = 4$ à $N_{zz} = 15$. Les résultats sont présentés à la figure 4.5 et sont séparés en deux groupes : ceux pour lesquels N est pair et ceux pour lesquels N est impair. Nous observons que la fréquence du mode symétrique (antisymétrique) augmente (diminue) tandis que N croît par valeurs paires (graphe de gauche). L'inverse est vrai pour les valeurs de N impaires (graphe de droite). On peut expliquer la différence en fréquence des modes symétriques et antisymétriques par les interférences vibrationnelles entre les deux bords au centre du ruban. En effet, selon le mode choisi (S ou A) et la distance entre les deux bords, les interférences seront soit destructives soit constructives, augmentant ou diminuant légèrement la fréquence par rapport à la valeur asymptotique. L'amplitude non nulle au centre du ruban, mise en évidence à la figure 4.3, prouve que des interactions entre les vibrations des deux bords sont toujours possibles, ce qui permet de donner une estimation de la localisation du phonon sur les bords. Les interférences ne disparaissent qu'avec l'augmentation de la taille des rubans. Les deux modes symétrique et antisymétrique convergent alors vers leur valeur asymptotique respective, soit vers 613 cm^{-1} pour les N pairs soit vers 611 cm^{-1} pour les N impairs. La différence de 2 cm^{-1} entre les deux valeurs n'est pas

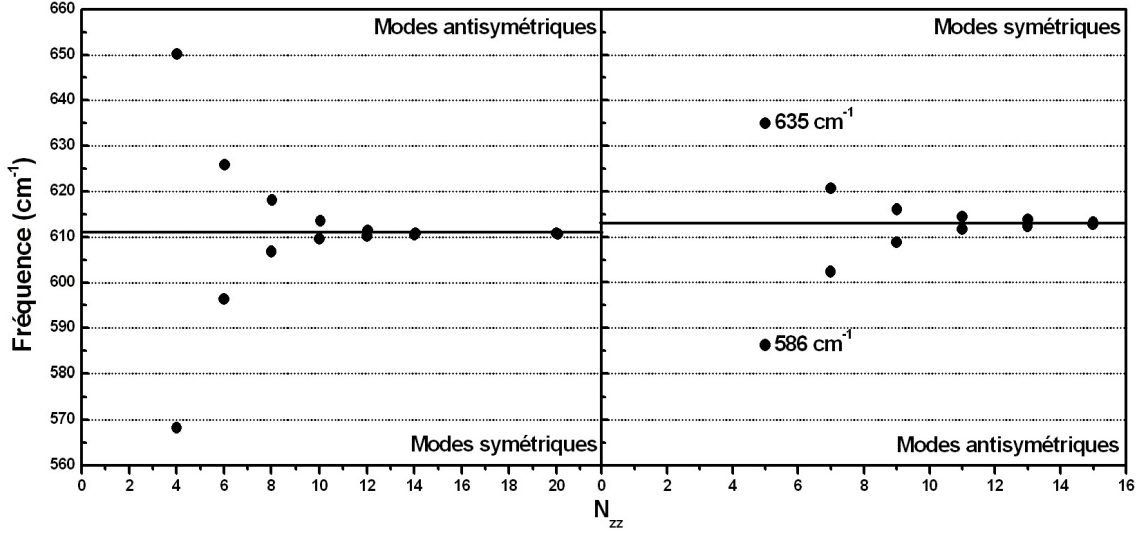


FIG. 4.5: Fréquences du mode d'hydrogène symétrique (S) et antisymétrique (A) des rubans zigzags pour N pair (graphe de gauche) et N impair (graphe de droite). Plus la largeur du ruban diminue, plus la différence entre les fréquences S et A se marque. Les fréquences convergent vers 613 cm^{-1} pour les N impairs et vers 611 cm^{-1} pour les N pairs. Malgré les valeurs asymptotiques différentes, tous les résultats auraient pu être présentés sur un seul graphe, montrant alors une seule et même tendance de variation. Une représentation en deux graphes a été préférée par souci de clarté, afin de pouvoir insister sur le caractère symétrique et antisymétrique des modes.

significative.

Les fréquences des modes de phonons symétriques et antisymétriques des hydrogènes calculées avec REBO2 ont été comparées aux résultats DFT pour trois systèmes ($N_{zz}=4, 10, 15$). Ils sont présentés sur le tableau 4.1 (les trois premières lignes). La comparaison des deux modèles est très bonne, la différence la plus importante entre les deux types de résultats étant de maximum 4%. En conclusion, le potentiel REBO2 prédit assez bien ces modes de phonons localisés aux bords pour les rubans *zigzags*.

A.3. Modes de phonons des hydrogènes dans des nanorubans *armchairs*

La même étude systématique a été menée pour le mode des hydrogènes des rubans *armchairs*, déjà mis en évidence vers 858 cm^{-1} dans les spectres VDOS de la figure 4.2. La diagonalisation directe de la matrice dynamique montre que ce mode est également un doublet constitué d'un mode symétrique (S) et antisymétrique (A) pour les rubans dont la largeur varie de $N_{ar}=5$ à $N_{ar}=29$. La dégénérescence de ces modes a pu être vérifiée pour tous les systèmes excepté les rubans $N_{ar}=4$ et $N_{ar}=3$. Cette observation peut s'expliquer à partir du graphique de la figure 4.3 qui présente les amplitudes d'oscillation normalisées des atomes du ruban $N_{ar}=15$ en fonction de leurs positions par rapport à un des bords (courbe avec les triangles). Cette courbe est générale dans

	Modes symétriques			Modes antisymétriques		
Structures	REBO2	DFT	Différence	REBO2	DFT	Différence
$N_{zz} = 4$	560	544	2,9	650	662	1,8
$N_{zz} = 10$	609	589	3,4	613	602	1,8
$N_{zz} = 15$	613	598	2,6	613	596	2,9
$N_{ar} = 4$	864	797	8,4	860	786	9,4
$N_{ar} = 10$	858	793	8,2	858	792	8,3
$N_{ar} = 15$	858	797	7,7	858	795	7,9

TAB. 4.1: Comparaison entre les fréquences du mode d'hydrogène (en cm^{-1}) calculées au point Γ avec le potentiel REBO2 et l'approche DFT pour des rubans zigzags (N_{zz}) et armchairs (N_{ar}) de différentes largeurs. La différence relative en pourcent est également présentée.

le sens que la variation d'amplitude à partir du bord est à peu près identique pour toutes les largeurs de rubans. Ceci implique que les modes d'hydrogène dans les *armchairs* sont plus localisés aux bords que dans le cas des *zigzags*. En conséquence, pour des rubans plus larges que $N_{ar} = 4$, aucune interférence n'aura lieu et les deux modes seront donc dégénérés.

Le tableau 4.1 permet de comparer à la DFT les valeurs des fréquences du mode d'hydrogène calculées avec REBO2. Les différences sont beaucoup plus marquées dans le cas *armchair* (trois dernières lignes) que dans le cas *zigzag* (trois premières lignes) mais elles restent cependant inférieures à 10%.

A.4. Autres modes de rubans calculés avec le potentiel REBO2

Il est intéressant de nuancer cette étude systématique en remarquant que d'autres modes sont susceptibles d'apparaître dans les spectres VDOS des nanorubans sans pour autant être des modes de bords. Par exemple, une signature d'un mode où les hydrogènes vont et viennent le long d'un arc de cercle dans le plan du ruban peut être localisée vers les 1275 cm^{-1} dans la VDOS de la figure 4.4 (sous la flèche). Ou bien, les deux pics situés vers 1190 et 1230 cm^{-1} dans les VDOS des rubans *armchairs* présentés à la figure 4.2 (sous les deux flèches). Ces deux modes correspondent à des cisaillements entre les liaisons carbones parallèles aux bords et présentent une amplitude importante même au centre du ruban.

B. Le *radial-breathing-like mode* dans les nanorubans

Parmi les modes de phonons caractéristiques des rubans, le *radial-breathing-like mode* (RBLM) est sans doute une très bonne base de comparaison entre le potentiel

N_{ar}	DFT	REBO2	Différence	N_{zz}	DFT	REBO2	Différence
4	661 [668]	637	4,64	4	406 [407]	375	7,86
5	543	521	4,05	5	330	301	8,79
6	466	436	6,44	6	278	252	9,35
7	403	378	6,20	7	238	217	8,82
8	354	328	7,34	8	210	190	9,52
9	319	296	7,21	9	187	169	9,63
10	288 [289]	266	7,96	10	169 [168]	152	9,52
11	262	244	6,87	11	153	138	9,80
12	242	223	7,85	12	141	128	9,22
15	[194]	181	6,70	15	[113]	104	7,96

TAB. 4.2: Comparaison entre les fréquences du RBLM (en cm^{-1}) calculées au point Γ avec le potentiel REBO2 et l'approche DFT pour des rubans zigzags (N_{zz}) et armchairs (N_{ar}) de différentes largeurs. La différence relative en pourcent est également présentée. Les fréquences entre crochets correspondent aux résultats de notre approche DFT.

REBO2 et les méthodes de type *ab initio*. Deux arguments mettent en avant ses qualités : (1) ce mode existe dans tous les nanorubans et (2) la valeur de sa fréquence en Γ suit une loi de décroissance linéaire en fonction de l'inverse de la racine carrée de la largeur des rubans [83]. Cependant, contrairement aux autres modes caractéristiques, le RBLM n'apparaît pas sous forme d'un pic dans les spectres VDOS en raison de la trop forte dispersion de sa bande. Par exemple, pour le ruban $N_{zz}=5$, la bande débute en Γ à 301 cm^{-1} et se termine en X vers 610 cm^{-1} . Quelques calculs supplémentaires ont montré que plus la taille du système augmente, plus la relation sera dispersive. Notons que dans tous les cas, la bande présente un minimum car en quittant Γ , elle commence par décroître. Cependant, le passage par ce minimum est très rapide et n'est pas assez marqué par rapport aux minima des autres bandes que pour induire un pic dans la densité. Une manière de mettre en évidence les RBLM aurait été de calculer les spectres Raman des nanorubans puisque, comme le prouve théoriquement Zhou *et al.* dans leur article [83], ce mode est Raman actif. Plus simplement, nous avons choisi de diagonaliser directement la matrice dynamique afin de pouvoir reconnaître les fréquences propres par la représentation en mouvements oscillatoires des vecteurs propres correspondants. Le RBLM est un mode de phonon dans le plan caractérisé par une oscillation collective des atomes selon des directions perpendiculaires aux bords. Les deux moitiés du ruban coupé selon la longueur oscillent en opposition de phase. Plus les atomes sont proches du bord plus leur amplitude d'oscillation est grande, les atomes au centre du ruban restant fixes.

Le tableau 4.2 présente les fréquences en Γ du RBLM calculées avec le potentiel REBO2 et avec une approche DFT réalisée par Zhou *et al.* [83]. Les fréquences entre

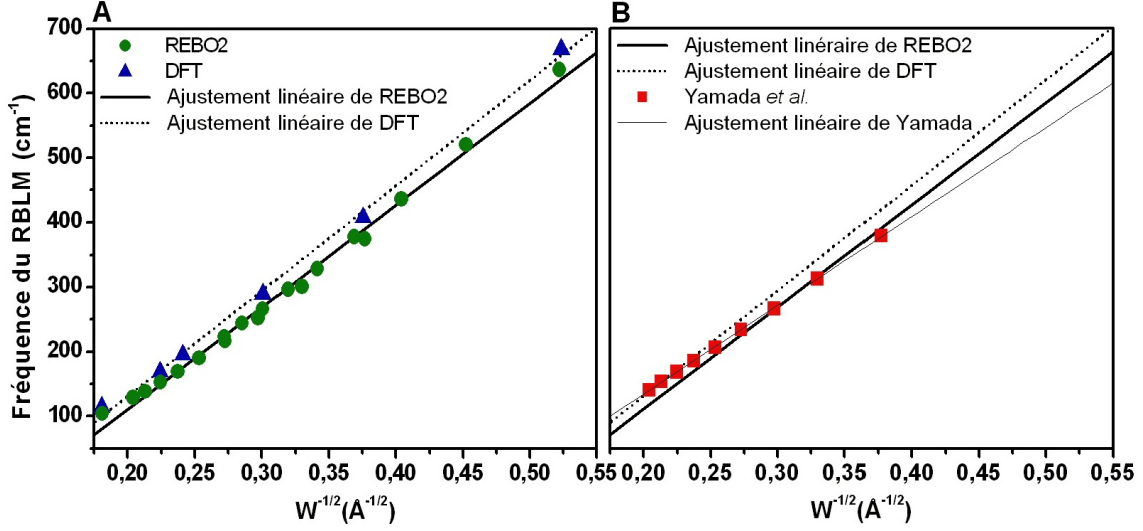


FIG. 4.6: **A** : Ajustement linéaire (droite en trait plein) des fréquences du RBLM (cercles pleins) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la largeur des rubans. Les triangles représentent nos résultats DFT et la ligne en pointillé l'ajustement linéaire. **B** : Les ajustements linéaires des fréquences RBLM calculées avec REBO2 et avec la DFT sont, respectivement, les droites en trait plein et en pointillé. Les carrés marquent la position des fréquences du RBLM de Yamada *et al.* [84]. Un ajustement linéaire est représenté sur la figure par la fine droite en trait plein. Les résultats de Yamada *et al.* sont séparés de ceux de la DFT et de REBO2 pour une question de présentation.

crochets correspondent à nos résultats DFT. Le bon accord existant entre les deux types de résultats DFT permet de valider l'approche DFT de l'article à la nôtre et d'envisager une comparaison directe avec les données fournies par le potentiel REBO2. Nous pouvons remarquer que la différence relative entre les fréquences présentées sur le tableau 4.2 ne dépasse jamais 10% et devient à peu près constante pour les grands nanorubans.

Le graphique **A** de la figure 4.6 présente l'ajustement linéaire des fréquences (ω) DFT et REBO2 du RBLM comme fonction de l'inverse de la racine carrée de la largeur des rubans (W). La formule de l'ajustement est donnée par :

$$\omega = a \frac{1}{\sqrt{W}} + b. \quad (4.10)$$

Notons que la valeur de la largeur est calculée sans les hydrogènes. Il s'agit donc de la distance séparant les deux bords définis par les carbones aux extrémités. L'ajustement linéaire donne les paramètres $a=1606,1 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^{1/2}$ et $b=-214,7 \text{ cm}^{-1}$ pour les résultats REBO2 et $a=1667,9 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^{1/2}$ et $b=-210,2 \text{ cm}^{-1}$ pour les résultats DFT. Ces deux jeux de paramètres sont en bon accord avec ceux prédits par Zhou *et al.* ($a=1632,5 \text{ cm}^{-1} \text{ Å}^{1/2}$ et $b=-202,5 \text{ cm}^{-1}$). D'autres calculs du RBLM ont également été réalisés par Yamada *et*

al. [84] avec un modèle de champ de force. Leurs fréquences en Γ sont présentées dans le graphique **B** de la figure 4.6. Il apparaît clairement que ces fréquences sont très proches de celles proposées par la DFT, principalement pour les rubans larges. Cependant, elles dévient fortement de la droite de la DFT quand la largeur diminue, contrairement au modèle REBO2 qui propose une différence plus constante. Bien qu'il n'existe pas assez de résultats pour avoir une approche statistique sérieuse et réaliser une comparaison précise, on peut tout de même remarquer à quel point des modèles empiriques simples peuvent ajuster des données *ab initio*.

Le fait que les fréquences REBO2 soient systématiquement plus basses que les fréquences DFT permet de définir une constante α qui, additionnée aux résultats REBO2, réduit l'écart entre les prédictions des deux modèles. Nous avons optimisé α par une méthode des moindres carrés basée sur le calcul de l'erreur relative Δ :

$$\Delta(\alpha) = \sqrt{\frac{\sum_k (\omega_{DFT}^k - (\omega_{REBO2}^k + \alpha))^2}{\sum_k (\omega_{REBO2}^k + \alpha)}}, \quad (4.11)$$

où les sommes se font sur toutes les entrées du tableau 4.2. Le résultat de l'optimisation donne $\alpha = 21,2 \text{ cm}^{-1}$ avec une erreur (Δ) de 1,7%. L'article dans lequel nous décrivons la plupart des résultats présentés dans ces sections [80] propose un modèle d'ajustement légèrement différent, avec un facteur d'échelle γ multipliant directement les fréquences REBO2. Les résultats sont qualitativement les mêmes bien que l'erreur relative soit plutôt de l'ordre de 2,2% pour un $\gamma = 1,0679$. Le modèle avec la constante α fournit donc les prédictions les moins erronées. Cependant, le résultat $\gamma = 1,0679$ du second modèle met en évidence la différence relative moyenne entre les deux types de résultats, à savoir environ 7%. Grâce à ces constantes d'ajustement, le potentiel REBO2 est certainement capable de prédire avec une bonne précision les fréquences DFT du RBLM pour toutes les géométries imaginables de rubans (*zigzag*, *armchair* ou même *chiraux*).

4.3.3 Conclusions

Dans cette section, nous avons étudié les modes de phonons particuliers aux rubans en utilisant le potentiel REBO2 et une approche DFT servant de base de comparaison. Malgré le fait que les phonons sont en général très sensibles aux potentiels utilisés, la comparaison des résultats obtenus avec les deux modèles montre que le potentiel empirique REBO2 prédit avec beaucoup d'adéquation les mêmes modes d'oscillation que l'approche DFT, les fréquences propres étant précises de 2% à 10% selon les cas. Trois modes de phonons ont principalement été étudiés de manière détaillée dont deux ont pu être mis en évidence dans les spectres VDOS. Un premier fut découvert par Yamamoto *et al.* [75] dans les relations de dispersion. Il s'est révélé être un mode

de bords n'existant que dans les rubans *armchairs*. Un second mode présent dans les rubans *zigzags* et *armchairs* fut identifié comme un mode d'hydrogènes. Finalement, bien qu'absent de nos spectres VDOS, le RBLM, important mode Raman actif, nous permit de comparer l'approche REBO2 à la DFT. Il en est sorti la définition d'une constante additive (et d'un facteur d'échelle) permettant de réduire l'écart entre les deux types de résultats.

Il existe néanmoins un bémol au fait de choisir la DFT pour valider l'utilisation du modèle REBO2 pour le calcul de phonons. La littérature ne propose en effet pas encore de résultats expérimentaux précis permettant de s'assurer de la bonne prédictibilité d'une approche DFT. Non que la DFT n'offre pas de résultats fiables, mais il semblerait que les propriétés magnétiques des nanorubans⁵ jouent un rôle non négligeable dans le calcul de l'énergie totale des systèmes. Des changements plus ou moins importants des valeurs des fréquences de vibration pourraient en découler puisqu'elles dépendent directement de la variation seconde de l'énergie décrite grâce aux tenseurs des constantes de force. Nos prédictions DFT négligeant les effets magnétiques ne sont donc pas pleinement abouties et force est de constater qu'il existe toujours une incertitude sur la valeur exacte des fréquences de vibration. On pourrait alors arguer que le potentiel REBO2 s'inscrit dans cette marge et qu'il jouit d'une excellente prédictibilité mais ce serait aller vite en besogne. En tout cas, rien n'est à modifier ou à ajouter au niveau du potentiel REBO2 étant donné qu'il est construit par ajustement sur des données expérimentales et qu'il représente au mieux les propriétés physiques des molécules, et cela que le magnétisme ait une grande influence ou pas dans la structure considérée.

Toute la stratégie de résolution développée dans cette section a pu être transposée aux nanotubes de carbone contenant des défauts. Les grandes qualités du potentiel REBO2 couplées à la méthode de récursion ont permis de réaliser une étude systématique de ces systèmes assez délicats à aborder avec les techniques *ab initio*.

⁵Pour plus de détails, l'article [50] présente un aperçu des résultats théoriques et numériques des propriétés magnétiques des rubans.

4.4 Les nanotubes de carbone

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en évidence la capacité du potentiel REBO2 à prédire les fréquences propres des nanorubans de carbone avec une certaine efficacité pour un temps de calcul dérisoire si on le compare à celui nécessaire pour la résolution avec des méthodes dites *ab initio*. Ce résultat encourageant ne permet pourtant pas d'entamer l'étude des propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone sans précaution car leur forme circulaire caractéristique induit des modifications au niveau des interactions atomiques. Il est alors important de savoir si REBO2 est capable de fournir des résultats physiques intégrant les effets de la courbure des tubes. Dans ce but, nous allons étudier les nanotubes parfaits afin de mettre en avant les limites du potentiel prédictif de REBO2. Sur cette base, nous exposerons l'étude systématique de plusieurs défauts réalisée sur des tubes de différents diamètres.

4.4.1 Description des systèmes étudiés

La méthode de calcul des modes propres de phonons utilisée pour l'étude des propriétés vibrationnelles des nanorubans est une approche dite *consistante*, dans le sens où le potentiel servant à optimiser les structures est le même que celui qui génère les tenseurs de constantes de force. A l'inverse, avec notre première approche du calcul des VDOS, seule l'optimisation exigeait d'avoir recours à la formulation mathématique d'un potentiel. Elle permettait d'orienter adéquatement⁶ les atomes les uns par rapport aux autres, l'intensité de l'interaction étant donnée par les constantes de force ajustées sur des données expérimentales. Nous avons vu que les structures parfaites n'avaient nul besoin d'être optimisées puisque les interactions atomiques étaient imposées et non calculées. Or, maintenant que les tenseurs de constantes de force doivent être calculés pour toutes les structures dont on veut générer la VDOS, même les nanotubes parfaits nécessitent une optimisation de leurs géométries. La difficulté à ce niveau est d'arriver à bien cerner ce qu'il faut optimiser et la manière de s'y prendre. Il ne s'agit pas en effet de s'inspirer de la méthode utilisée pour l'optimisation des défauts décrite précédemment, à savoir de simplement isoler un morceau de tube, d'en fixer les bords et d'optimiser cette unique partie de tube. Une optimisation libre sans fixer les bords n'est pas non plus une idée pertinente. Dans les deux cas, des difficultés se feront sentir lorsque, sur base de ces parties optimisées de tubes, il faudra générer un tube assez long pouvant supporter la méthode de récursion. D'une part, la construction en elle-même ne sera pas évidente et d'autre part, toutes les symétries originelles du tube auront disparu ou

⁶On entend par là le fait de générer la configuration atomique qui minimise le potentiel, REBO dans notre cas.

ne seront plus exactement vérifiées. Tout ceci découle de la manière dont l'algorithme de minimisation de Powell traite les variables du système. Puisqu'il les considère toutes comme indépendantes, sans noter les équivalences qui peuvent exister entre certaines positions atomiques, il est certain qu'après traitement le système optimisé ne respectera pas les symétries initiales. Imposer la conservation de ces symétries au cours de l'optimisation revient donc à isoler les variables indépendantes qui sont à la base de la construction du tube. La section 1.1.2 explique qu'un tubule parfait peut être construit à partir de ses indices (n,m) et des vecteurs de base du réseau hexagonal du graphène $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ (figure 1.2, page 11). Etant donné que les indices d'Hamada définissent le tube, seule une redéfinition des vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ permettra la construction d'un tubule symétrique optimisé.

Plutôt que d'optimiser directement les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ ainsi que la longueur de la liaison au sein même du motif, nous avons préféré optimiser les longueurs des trois liaisons non-équivalentes. On peut en effet discerner (selon le type de tube considéré) deux (cas *armchair* et *zigzag*) ou trois (cas chiral) liaisons non-équivalentes qui permettent de reconstruire toutes les autres par une simple translation sur la surface du tube (voir figure 1.3 page 13 pour s'en assurer). Sans entrer dans le détail des développements mathématiques, on peut se convaincre qu'à partir du plan de graphène servant de base à la construction du tube, il est tout à fait possible de trouver une relation entre les longueurs et orientations des liaisons non-équivalentes et les vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Notons ici que le motif du graphène est formé de deux atomes dont l'interdistance doit être optimisée également. L'intérêt d'optimiser les liaisons non-équivalentes plutôt que les vecteurs de base et la liaison du motif vient simplement de la facilité avec laquelle il est possible de traiter les cas *armchair* et *zigzag*. Il suffit en effet d'imposer dans ces deux cas l'égalité entre les deux liaisons devenues équivalentes. Chaque liaison ayant besoin de deux composantes pour être définie dans le plan, c'est un total de six composantes qu'il faut parvenir à optimiser. De plus, remarquons que pour que l'enroulement du plan de graphène sur lui-même produise le cylindre attendu, il faut imposer l'orthogonalité du vecteur chiral ($\vec{C}_h$) et du vecteur de translation ($\vec{T}$) à l'ensemble des six variables. Cette contrainte diminue d'une unité le nombre de variables indépendantes. Le calcul revient donc à minimiser l'énergie du tube (n,m) en fonction des six composantes des liaisons non-équivalentes sous contrainte pour obtenir les valeurs optimisées des vecteurs $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$. Lors des calculs, il a été porté une attention particulière au fait que le calcul ne peut dépendre de la taille du système. Cette condition est remplie pour autant qu'un même nombre de liaisons des trois sortes soit pris en compte.

Notons que le respect des symétries des nanotubes permet en plus de réduire le nombre de tenseurs de constantes de force nécessaires pour décrire les interactions interatomiques du système. Puisque chaque liaison formant le tube correspond à l'identique

à une des trois liaisons de base, elles seront toutes deux décrites par le même tenseur de constantes de force. Cet argument est bien sûr valable aussi pour les interactions entre deuxièmes, troisièmes et quatrièmes plus proches voisins.

En ce qui concerne la méthode d'optimisation des défauts au sein des nanotubes, nous avons repris exactement la même que celle utilisée précédemment. Un morceau de tube contenant le défaut est isolé et optimisé avec une précision sur l'énergie de 1.10^{-7} eV/atome⁷. La longueur de ce dernier est choisie suffisamment grande que pour minimiser les contraintes que les bords fixes pourraient induire sur le défaut. Deux tubes parfaits complètent ensuite le système à ses extrémités afin de lui donner une taille suffisante que pour être traité par la méthode de récursion. Les interactions atomiques au sein des parties parfaites du système sont bien sûr décrites par les tenseurs des constantes de force du tube parfait. La zone centrale demande quant à elle un calcul systématique des constantes de force pour chaque interaction en particulier. Remarquons à ce stade que plus la zone du défaut est grande, moins le défaut sera contraint mais plus il y aura de constantes de force à calculer et à stocker. Insistons aussi sur le fait que les quelconques symétries des défauts n'ont pas été prises en compte car cela aurait demandé un travail de trop longue haleine d'adapter l'approche pour chaque géométrie particulière. Nous avons de plus remarqué *in fine* que les VDOS d'atomes initialement équivalents présentaient des spectres très similaires où juste les amplitudes sont susceptibles de différer légèrement. Nous nous sommes donc servis systématiquement d'une moyenne des VDOS pour étudier les spectres vibrationnels de ces atomes équivalents.

Dans la section suivante, nous nous sommes penchés sur l'étude des propriétés vibrationnelles de différents systèmes carbonés :

- **les nanotubes parfaits** de différents rayons et chiralités avec bords ouverts, servant notamment de base de comparaison pour les systèmes avec défauts ;
- **le nanotube (10,10) fermé par la moitié du fullerène C₂₄₀** ;
- **les nanotubes avec le défaut de Stone-Wales** dont la liaison centrale présente différentes orientations par rapport à l'axe du tube ;
- **les nanotubes possédant une vacance (ou lacune)** ;
- **les nanotubes à bi-vacance (ou bilacune)** où deux atomes de carbone adjacents sont manquants ;
- **une connexion entre deux tubes (12,0) et (9,0).**

A titre illustratif, nous avons calculé les énergies de formation des défauts ponctuels dans un tube (5,5) sur base du potentiel REBO2⁸. Le Stone-Wales est le plus stable car

⁷Selon REBO2, l'énergie d'un atome de carbone dans les tubes vaut environ -7 eV, au lieu de -7,40 eV dans le graphite.

⁸Remarquons que nous présentons ici les énergies du système optimisé et non l'énergie néces-

il n'est que 3,5 eV plus élevé que le tube parfait. La lacune est 12,8 eV plus instable que le tube parfait alors que la bilacune l'est d'à peine 19,4 eV. On conclut évidemment que deux lacunes qui n'interagissent pas sont moins stables que la bilacune de 6,2 eV.

4.4.2 Présentation de spectres VDOS et discussion des résultats

A. Les nanotubes parfaits

Le transfert du potentiel REBO2 des nanorubans aux nanotubes n'est pas simple car la physique se complexifie assez fort avec le passage en géométrie tubulaire. Outre la courbure, des effets tels que les interactions électrons-phonons (anomalies de Kohn) qui influencent fortement les modes de phonons optiques (principalement dans les tubes de petits diamètres) [85] rendent incertaine l'utilisation de REBO2 dans les tubes. Heureusement, de nombreuses données expérimentales ou théoriques peuvent être trouvées dans la littérature offrant une bonne base de comparaison pour tester la pertinence des prédictions de REBO2.

Le premier graphique de cette section (figure 4.7) présente les VDOS de deux tubes *armchairs* ((30,30) et (10,10)) et de trois *zigzags* ((17,0), (10,0) et (5,0)) mais également les VDOS du graphène calculées avec REBO2 et avec une approche par les *premiers principes* tirée directement de l'article de L. Wirtz et A. Rubio [86]. Ils y proposent entre-autre des résultats détaillés de calculs *ab initio* de dispersions et de VDOS du graphène et du graphite en formalismes DFT -LDA et -GGA (*generalized gradient approximations*). Nous avons repris leur VDOS du graphite calculée en LDA afin de visualiser clairement les différences entre les deux modèles (W&R (LDA) et Gr (REBO2) sur la figure 4.7). Le premier pic prédit par REBO2 coïncide très bien avec celui de la DFT. Cependant, et on met de côté le deuxième pic REBO2 directement adjacent au premier, les pics suivants ne correspondent plus dans le domaine fréquentiel même si le dessin général semble le même. C'est comme si les fréquences REBO2 devaient être comprimées pour permettre de s'ajuster au dessin de la VDOS de la DFT. Cette idée est schématisée sur la figure avec la VDOS flottante dans l'encart W&R. Elle correspond à une compression de la zone 1 de la VDOS de REBO2. On remarque que les pics correspondent mieux de cette manière. Un calcul approximatif du taux de compression permet de le situer aux alentours de 65%. Cela signifie que le taux d'accroissement de la valeur des fréquences REBO2 doit être réduit de 65% dès qu'on dépasse les 470 cm^{-1} jusqu'à environ 1090 cm^{-1} pour avoir un ajustement optimal des deux spectres. Ce raisonnement sûrement peu qualitatif a tout de même le mérite d'illustrer les quelques

saire à la formation du défaut qui est donnée par la valeur de la barrière de potentiel entre la géométrie parfaite et celle du défaut.

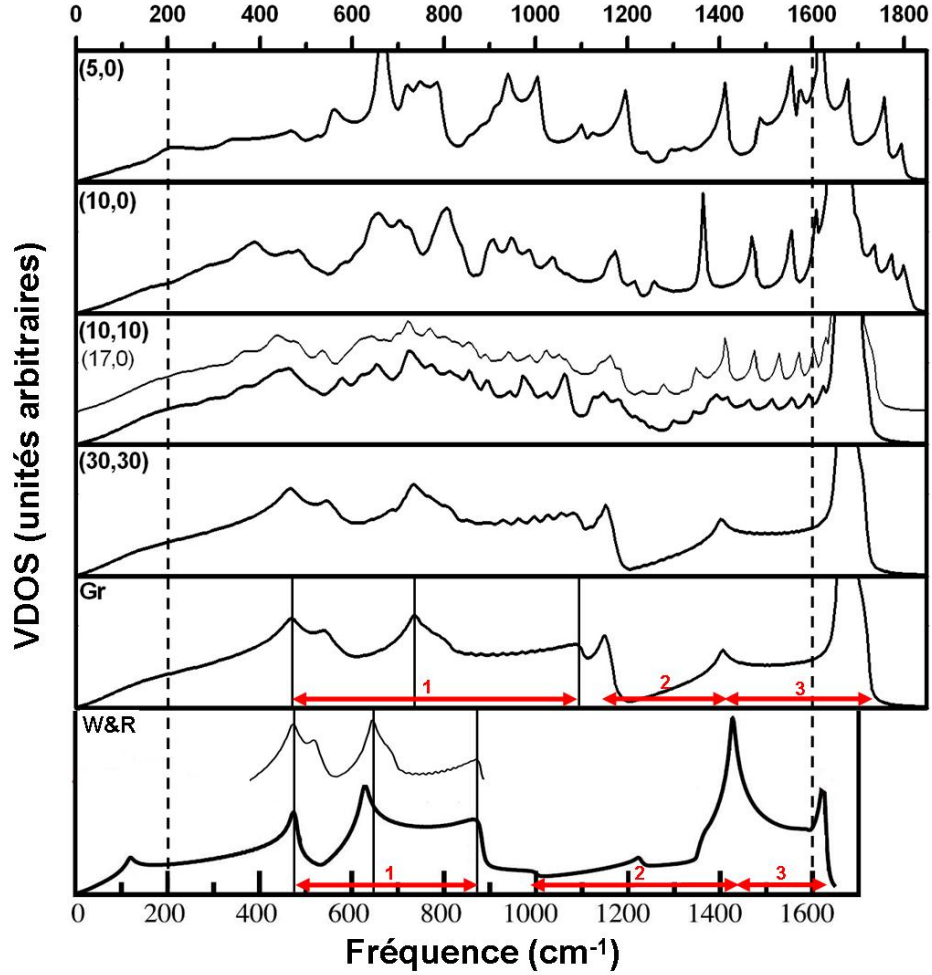


FIG. 4.7: Spectres VDOS de cinq tubes *armchairs* et *zigzags* et du graphène calculés avec REBO2 (noté Gr). La VDOS DFT-LDA du graphite référencée par W&R est tirée du papier de L. Wirtz et A. Rubio [86] qui étudie la dispersion vibrationnelle du graphite avec différents modèles théoriques. Les traits en pointillé soulignent la concordance des échelles. Les trois zones repérées par des flèches à double sens marquent des intervalles de fréquences servant à comparer les deux spectres. La VDOS flottante dans le cadre W&R représente une compression de la zone 1 du spectre du graphène calculé avec REBO2. La VDOS du tube (17,0) en trait fin est superposée à celle du (10,10).

ressemblances entre les deux types de résultats. On peut réfléchir assez similairement sur les zones 2 et 3. La zone 2 du spectre Gr devrait subir une dilatation de ses fréquences de quelques 60% de 1430 cm^{-1} jusqu'aux 1000 cm^{-1} pour ressembler au mieux aux résultats DFT. Enfin la zone 3 devrait subir une compression de ses fréquences d'environ 70 % entre 1430 et 1620 cm^{-1} .

Il est évident que dû aux différences d'amplitudes et de localisation fréquentielle des pics, les deux types de résultats ne correspondent que partiellement même si on peut trouver une certaine ressemblance du dessin global de la VDOS. Ces différences d'amplitudes des pics ne sont pas troublantes en soi car elles dépendent fortement du modèle choisi. On peut expliquer ce phénomène en se basant sur le lien étroit qui existe entre la VDOS et la relation de dispersion qui lui est associée. Alors qu'une correspondance fréquentielle des pics dans deux VDOS dépend principalement de la valeur des fréquences propres aux points de haute symétrie, l'amplitude de ceux-ci dépend plus de la manière dont les modes varient autour de ces points (autrement dit, de la manière dont ils dispersent). Comme la dispersion des modes dépend fortement du modèle utilisé, les amplitudes correspondront plus difficilement entre deux modèles. Enfin, pour clôturer la comparaison entre les deux spectres, remarquons la petite singularité située vers 120 cm^{-1} dans la VDOS DFT. Elle correspond tout simplement aux modes de phonons créés par les interactions entre les plans de graphène formant le graphite. Etant de faibles intensités, ces interactions n'induisent aucune perturbation des modes de plus haute fréquence.

Quelques informations intéressantes peuvent encore être tirées de la figure 4.7 sur base des VDOS des cinq tubes non chiraux. Alors que le tube (30,30) n'offre pas de courbure assez forte que pour induire des changements notables dans la VDOS, les phonons du tube (10,10) sont beaucoup plus influencés par la forme circulaire de la structure tubulaire. Les plus gros changements se font sentir pour les tubes de diamètres inférieurs où des pics apparaissent au-delà de 1745 cm^{-1} , qui correspond à la fréquence de coupure REBO2 de la VDOS du plan de graphène. Le calcul DFT donne une fréquence de coupure d'environ 1650 cm^{-1} . Remarquons que ces très hautes fréquences ne sont pas caractéristiques des nanotubes *zigzags* (comme le laisserait supposer la figure 4.7 avec les tubes (10,0) et (5,0)) mais semblent démontrer que, d'après REBO2, les atomes subissent des contraintes supplémentaires pour conserver la forme cylindrique des tubes de petits diamètres. La VDOS du tube (17,0) superposée à celle du (10,10) de diamètre presque équivalent le confirme : cet effet est lié à la taille du tube et pas à son type. La tendance propre à REBO2 de générer des très hautes fréquences est mise en évidence sur la figure 4.8 qui présente non pas la VDOS du tube (10,0) mais bien ses 120 fréquences propres organisées en peigne de Dirac de hauteur arbitraire. L'intérêt de cette représentation est qu'elle aide à comparer la dispersion (au sens de

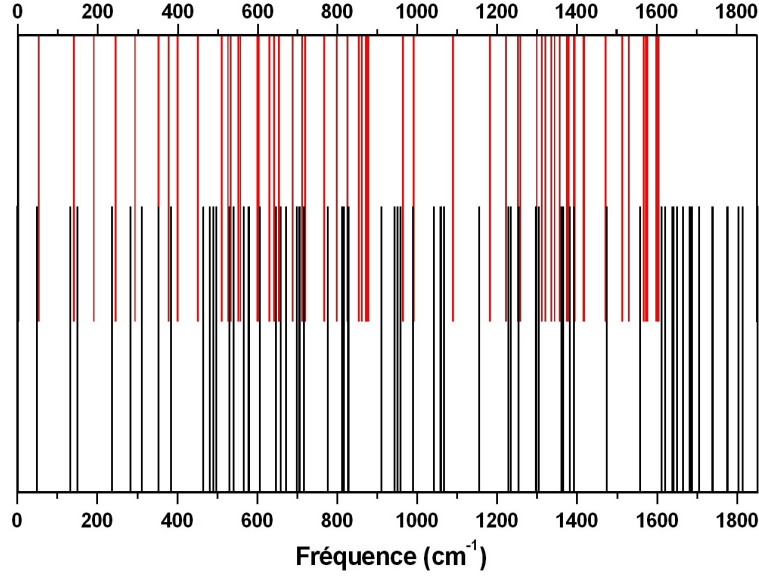


FIG. 4.8: Représentation sous forme d'un peigne de Dirac de hauteur arbitraire des 120 fréquences propres du tube (10,0) calculées avec le potentiel REBO2 (dessous) et une approche DFT (dessus). Remarquons que pour calculer la VDOS, il reste à multiplier chacun des pics par l'amplitude d'oscillation normalisée du mode correspondant. Pour donner un effet de spectre continu, il suffit alors d'élargir les pics à mi-hauteur pour les faire se chevaucher.

l'éparpillement ici) des fréquences REBO2 à celle des fréquences calculées avec une approche par les *premiers principes*. Les fréquences propres *ab initio* du tube (10,0) ont été calculées par P. Hermet dans un formalisme DFT-LDA et sont également représentées sur la figure 4.8 (fréquences du dessus). Il y a peu à dire d'une confrontation brutale de fréquences propres de ce genre. On peut seulement mettre en évidence deux zones où les fréquences DFT semblent être plus denses : entre 500 et 900 cm^{-1} et entre 1300 et 1600 cm^{-1} . Les zones de plus forte densité des fréquences REBO2 se situent plus entre 450 et 800 cm^{-1} et au dessus de 1600 cm^{-1} . Les différences qui sautent aux yeux sur le graphe apparaissent premièrement aux alentours de 1000 cm^{-1} où REBO2 possède quelques fréquences propres alors que la DFT en prédit très peu. Ensuite, la DFT remplit assez bien la zone des hautes fréquences entre 1300 et 1600 cm^{-1} alors que les fréquences REBO2 y sont très clairsemées. De plus, le potentiel REBO2 prédit des fréquences bien au-delà de 1600 cm^{-1} alors que la DFT ne le fait pas. L'argument sur les contraintes dans les petits tubes n'est ainsi pas consistant avec les approches par les *premiers principes*. On en conclut donc que REBO2 est un potentiel très sensible aux effets de courbure.

Malgré les divergences entre les deux modèles, deux points intéressants peuvent être retenus de la comparaison des fréquences propres. Premièrement, pour les quelques modes que nous avons comparés entre eux, REBO2 semble prédire les mêmes dégéné-

rescences que la DFT⁹. Deuxièmement, mis à part le couple de fréquences 149 cm^{-1} (REBO2) et 190 cm^{-1} (DFT), chaque fréquence propre prédite par REBO2 se trouve au maximum à 15% d'une prédite par la DFT. Il est malheureusement impossible de garantir que les deux fréquences correspondent strictement au même mode puisque notre approche ne se base que sur la comparaison des fréquences propres. Réaliser une comparaison complète de tous les modes pour faire correspondre les fréquences des deux modèles serait une entreprise longue et incertaine. Nous l'avons réalisée seulement pour le *radial-breathing-mode* (RBM) dont la fréquence varie directement en fonction de la valeur du rayon des nanotubules [59]. Les expérimentateurs se servent énormément de cette relation pour caractériser le diamètre de leurs échantillons [87–89]. Le RBM a été largement étudié théoriquement et comparé aux résultats expérimentaux. En général, les études DFT sont de bonne qualité et prédisent les fréquences du RBM avec une précision de l'ordre de un à deux pourcents. Nous avons donc repris dans la littérature quelques résultats théoriques du même groupe de chercheurs [87,90] et également quelques mesures Raman du RBM sur des nanotubes mono-parois isolés [91] et en fagots [87]. Toutes ces données ont été rassemblées dans le tableau 4.3 afin de pouvoir les comparer aux résultats REBO2. Les tubes présentés sont triés par taille croissante de rayons (calculés avec le potentiel REBO2). Les indices soulignés correspondent aux nanotubes métalliques ou à très petit *gap*. En comparant les résultats REBO2 avec la DFT, il apparaît clairement que REBO2 décrit moins bien la physique des tubes métalliques, la différence relative étant systématiquement supérieure à 10% (sauf pour le (15,0)). Ce résultat était prévisible puisque rien ne permet de différencier un tube métallique d'un semi-conducteur dans le potentiel REBO2. Or, il est bien connu qu'en *ab initio*, les systèmes conducteurs sont plus délicats à traiter car ils demandent une description précise des états électroniques du niveau de Fermi. Nous n'avons pas trouvé de résultats DFT pour les tubes chiraux (15,6), (16,7) et certainement encore moins pour le (11,10) car le nombre élevé d'atomes dans la maille élémentaire, de respectivement 156, 556 et 1324 atomes, les rend lourds à traiter. La comparaison des fréquences REBO2 aux données expérimentales confirme assez bien la tendance du potentiel, avec une différence relative entre les fréquences RBM qui atteint tout de même les 15%. Nous n'avons aucune idée de la précision des mesures expérimentales du papier [87], mais d'après le type d'assignation des fréquences expérimentales à leurs calculs DFT, l'incertitude doit être de l'ordre de 2 cm^{-1} . La seconde source expérimentale donne clairement la résolution instrumentale de leur appareil qui vaut 2 cm^{-1} . REBO2 prédit donc avec 12% d'erreur relative moyenne des fréquences expérimentales connues à environ 1%.

⁹Ceci vient principalement du fait qu'on a imposé aux tubes relaxés de respecter leurs symétries initiales.

(n,m)	Rayon (Å)	REBO2 (cm ⁻¹)	DFT		Expérience	
			(cm ⁻¹)	Diff (%)	(cm ⁻¹)	Diff (%)
(15,0)	11,82	183,7	199,2	7,78	<i>199</i>	7,69
(9,9)	12,26	170,3	195,8	13,02	<i>195</i>	12,67
(16,0)	12,60	171,7	186,8	8,08	<i>185</i>	7,19
(17,0)	13,37	161,0	175,8	8,42	<i>177</i>	9,04
(10,10)	13,61	153,2	176,2	13,05	<i>177</i>	13,45
(11,10)	14,29	145,8	-	-	169	13,73
(15,6)	14,72	143,2	-	-	166	13,73
(19,0)	14,93	143,3	158	9,30	-	-
(11,11)	14,96	139,1	159	12,52	-	-
(16,7)	16,03	130,9	-	-	154	15,00
(12,12)	16,31	127,5	146	12,67	151	15,56

TAB. 4.3: Comparaison des fréquences REBO2 du RBM (en Γ) de différents tubes avec deux approches DFT et deux types de données expérimentales. Les fréquences DFT précises au 10^{ème} de cm^{-1} proviennent de [87], les autres étant tirées de [90]. Les fréquences expérimentales données en italique ont été mesurées par [87] alors que celles en caractères droits proviennent de [91]. Les tubes à caractère métallique ont leurs indices d'Hamada soulignés. Les différences relatives entre les fréquences sont données en pourcent. Les valeurs des rayons correspondent à celles des tubes optimisés avec REBO2. Notons que la fréquence expérimentale du tube (17,0) n'est pas certaine mais ne doit pas en être éloignée d'après la méthode d'assignation utilisée par les auteurs.

Enfin, nous avons eu l'opportunité de comparer trois de nos fréquences RBM avec des résultats de Wu *et al.* [92] qui présentent justement des fréquences RBM calculées avec REBO2. Les auteurs se sont intéressés dans leur article aux pics Raman induits par les défauts topologiques des tubes (jonctions intramoléculaires). Leurs calculs localisent le RBM à 151, 162 et 306 cm^{-1} pour les tubes (10,10), (17,0) et (5,5) respectivement alors que nous prédisons 153, 161 et 309 cm^{-1} . Les résultats ne sont donc pas exactement les mêmes, une différence maximale de 1,3% d'erreur relative pouvant être observée entre les deux. Cette différence ne discrédite pourtant pas l'une ou l'autre des approches en ce qui concerne la programmation du potentiel puisque les deux types de résultats tombent dans les mêmes gammes de fréquences. Il n'y a qu'à deux étapes distinctes que les deux méthodes de calcul ont pu diverger. Premièrement, cela a pu se jouer au niveau de l'optimisation. Comme nous le savons, la fréquence du RBM dépend du diamètre du tube, plus il sera grand, moins elle sera élevée. Nous avons calculé qu'une différence de 0,03 Å, soit moins d'un pourcent de la valeur du rayon, suffit à expliquer la différence entre les valeurs de la fréquence. A titre de comparaison, un tube (5,5)

non optimisé construit à partir d'un plan de graphène dont les carbones sont distants de 1,42 Å possède son RBM vers 326 cm^{-1} d'après REBO2¹⁰. Deuxièmement, même pour des structures parfaitement équivalentes, il se peut que nos matrices dynamiques n'aient pas été exactement identiques. Bien que les auteurs n'aient pas insisté dans leur article sur la manière dont ils ont traité leurs tubes parfaits, on peut imaginer qu'ils ont imposé aux constantes de force de respecter la symétrie de rotation intrinsèque aux tubes (concept introduit à la page 20). Ce traitement mathématique permet d'ajuster exactement les modes acoustiques à zéro en Γ et d'éviter que le carré des fréquences n'ait une valeur négative. Dans notre étude, le système présentant la plus grosse valeur négative pour le carré de la fréquence est le tube (5,5) avec $\omega = \sqrt{-1} \times 2,6\text{ cm}^{-1}$, ce qui est très faible comme erreur. Nous pensons, sans en être certain, que les différences entre les deux types de résultats proviennent plutôt de ces deux approches du calcul de la matrice dynamique. Notons que l'imprécision sur nos fréquences d'environ 3 cm^{-1} est inférieure à la précision de la localisation des pics dans les VDOS qu'on peut estimer à 5 cm^{-1} .

L'étude théorique du RBM n'a pas été poussée plus loin puisque, d'une part, les méthodes DFT le représentent plus fidèlement et d'autre part, l'intérêt d'utiliser le potentiel REBO2 vient de sa capacité à traiter de gros systèmes inaccessibles pour les méthodes *ab initio*. Cette section nous a permis de tester la fiabilité de REBO2 dans les tubes qui semble être au maximum de 15% par rapport aux résultats DFT, tendance confirmée par les mesures expérimentales. Une fenêtre de fiabilité de 15% pourra donc encadrer certaines prédictions de fréquences caractéristiques des défauts. Il faudra également rester critique avec les fréquences supérieures à 1600 cm^{-1} car nous avons mis en évidence la tendance de REBO2 à générer des hautes fréquences qui, selon les approches DFT, ne sont pas physiques.

Limite du potentiel REBO2 : les tenseurs de constantes de force du graphène

Dans leur article présentant le calcul des constantes de force du graphite par un ajustement sur des données expérimentales, R. Al-Jishi et G. Dresselhaus [60] soulignent le fait qu'il est important d'imposer au modèle une interaction jusqu'aux quatrièmes plus proches voisins pour qu'il puisse reproduire une large gamme de résultats expérimentaux. Ainsi, pour notre étude avec le potentiel REBO2, nous avons considéré les interactions atomiques jusqu'à cette limite inférieure. Le tableau 4.4 présente les tenseurs de constantes de force de trois modèles différents : le modèle empirique de Al-Jishi *et al.* [59] que nous avons utilisé dans notre première approche avec un formalisme de potentiel de paires [60], le potentiel semi-empirique REBO2, et un modèle ajusté sur les

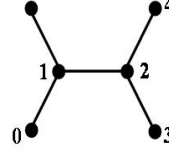
¹⁰Notons que pour ce tube non optimisé, des fréquences imaginaires apparaissent, soulignant le fait que le système n'est pas à son minimum de potentiel.

données DFT-GGA de l'article de Wirtz *et al.* [86]. Remarquons ici que le but n'est pas de comparer brutalement les valeurs des constantes de force des deux sources à celles de REBO2 puisque deux formalismes différents sont utilisés dans chaque cas : Jishi *et al.* et Wirtz *et al.* proposent des constantes de force à utiliser dans un formalisme de potentiel de paires tandis que REBO2 a besoin d'un formalisme de potentiel général pour définir ses constantes de force¹¹ (se reporter à la page 22 pour plus de détails). La comparaison entre les colonnes du tableau 4.4 montre que bien que les constantes de force des modèles de Al-Jishi *et al.* et de Wirtz *et al.* proposent des valeurs jusqu'aux quatrièmes plus proches voisins, le potentiel REBO2 coupe les interactions dans le plan à partir du troisième voisin. Cet effet est intrinsèque au potentiel REBO2 et ne peut être modifié. Le petit schéma au-dessus du tableau met en évidence la manière dont interagissent entre eux les troisièmes et quatrièmes plus proches voisins selon le potentiel REBO2. Etant donné qu'il est décrit par une somme de potentiels i - j faisant intervenir leurs plus proches voisins, l'interaction de l'atome 0 avec les atomes 3 et 4 passe uniquement par la liaison 1-2. Ils ne s'influencent donc que lors du calcul de l'interaction 1-2. Dans ce cas, lorsque les déplacements des atomes dans le plan sont pris en compte pour le calcul des constantes de force, il se fait que les énergies se compensent exactement. Il n'y a que pour la composante hors du plan du tenseur que REBO2 propose une valeur différente de zéro. Remarquons que tout ceci n'est plus vrai dans les systèmes tubulaires puisque la brisure de symétrie planaire implique que les liaisons carbone-carbone ne sont plus toutes équivalentes. Les déplacements précédemment symétriques dans le plan deviennent non-équivalents en terme de calcul de l'énergie et des valeurs non nulles de constantes de force (de faibles intensités) interviennent pour les troisièmes et quatrièmes plus proches voisins. Il est donc important de garder ces tenseurs de constantes de force jusqu'aux quatrièmes plus proches voisins dans le calcul des VDOS. Notons cependant qu'il ne sert à rien de vouloir inclure les cinquièmes plus proches voisins dans notre approche avec REBO2 car les deux atomes concernés n'interagissent pas puisqu'aucun terme du potentiel ne les relie directement.

En général, lors de l'étude des propriétés vibrationnelles du graphène, les éléments hors-diagonaux peuvent être négligés sans que cela n'ait d'impact négatif sur la VDOS et même la relation de dispersion [86]. Dans notre étude, nous avons gardé ces éléments (voir l'interaction au deuxième plus proche voisin selon xy et yx , tableau 4.4) pour tous nos calculs car ils deviennent importants en géométrie cylindrique et plus encore lorsqu'on ajoute des défauts dans les nanotubes.

En conclusion, il ne faut pas s'attendre à ce que les constantes de force calculées à partir de REBO2 recoupent les bons résultats du modèle de Al-Jishi *et al.* en ce qui

¹¹Les valeurs des constantes de force REBO2 ont d'ailleurs été changées de signe pour rendre le tableau plus clair.



Numéro du voisin	Jishi <i>et al.</i>	REBO2	Wirtz <i>et al.</i>
1	$\begin{pmatrix} 3650 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 2450 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 982 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 5998 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 553 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 1432 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 4098 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 1450 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 989 \end{pmatrix}$
2	$\begin{pmatrix} 880 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & -323 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -4,0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 316 & 257 & 0,0 \\ -257 & 5,6 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -202 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 742 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & -408 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -8,2 \end{pmatrix}$
3	$\begin{pmatrix} 300 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & -525 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 1,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 7,5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -332 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 501 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 5,8 \end{pmatrix}$
4	$\begin{pmatrix} -192 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 229 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -5,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -3,8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 6,5 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 5,5 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & -5,2 \end{pmatrix}$

TAB. 4.4: Présentation des tenseurs de constantes de force prédits par trois modèles différents : le modèle empirique de Al-Jishi *et al.* [59], le potentiel semi-empirique REBO2, et un modèle ajusté sur les données DFT-GGA de l'article de Wirtz *et al.* [86]. Les tenseurs sont rangés par ordre d'interaction du premier plus proche voisin jusqu'au quatrième. Les composantes diagonales sont respectivement les constantes de force : selon la liaison atomique sélectionnée (x), perpendiculairement à la liaison atomique mais dans le plan (y) et perpendiculairement à la liaison atomique et hors du plan (z). Remarquons que pour une question de clarté, les constantes de force de REBO2 ont été changées de signe (voir le texte pour plus de détails). Le petit schéma situé au-dessus du tableau permet de mettre en évidence la manière dont l'atome 0 interagit avec ses voisins marqués 1, 2, 3 et 4.

concerne la prédiction des données expérimentales du graphène (constantes élastiques, spectres IR, Raman et de diffusion inélastique de neutrons) puisqu'il est limité aux interactions aux seconds plus proches voisins dans le plan. Cela ne remet cependant pas en question son utilisation pour le calcul des specres VDOS car l'étude menée sur les nanotubes parfaits a démontré sa relativement bonne capacité prédictive.

B. Les nanotubes avec défauts

Toutes les informations glanées sur le potentiel REBO2 et sur la manière dont il prédit les spectres VDOS de nanotubes parfaits à partir du calcul des constantes de force vont nous permettre d'étudier les traces vibrationnelles de différents défauts dans les nanotubes de carbone. La présence des défauts va bien entendu briser la symétrie des tubes en offrant des environnements atomiques différents selon l'atome considéré. La conséquence sur les valeurs des constantes de force est directe : puisque les déplacements de deux atomes sélectionnés ne sont plus équivalents, les termes hors diagonaux des tenseurs perdent leur symétrie (comme par exemple celle présente selon xy et yx dans le second tenseur du tableau 4.4). Pour s'en convaincre, reprenons le schéma au-dessus du tableau 4.4 et imaginons la structure sans l'atome 4. Les déplacements de 1 selon x (le long de la liaison) et de 2 selon y (perpendiculairement à la liaison) ne conduiront pas à la même énergie que les déplacements de 1 selon y et 2 selon x comme précédemment. La géométrie cylindrique et la présence de défauts demande donc de prendre en compte les termes hors diagonaux pour représenter le mieux possible les interactions atomiques.

B.1. Le nanotube (10,10) fermé par un demi-fullerène

Avant d'entamer l'étude de défauts isolés sur des nanotubes infinis, il est intéressant de mettre en évidence les traces vibrationnelles des bords fermés des nanotubes. Nous avons étudié le nanotube (10,10) dont la terminaison est parfaite pour autant qu'on utilise une demi molécule C_{240} . Ce système n'est pas défectueux à proprement parler puisqu'il s'agit d'un nanotube parfait sous sa véritable forme naturelle. Nous l'avons pourtant traité comme un défaut car le changement brutal de la courbure dû à la présence des pentagones du fullerène induit des variations dans les interactions atomiques. Nous avons alors isolé une vingtaine d'Angström du tube et l'avons jointe au demi-fullerène pour former la partie considérée comme défectueuse. Le tout a été relaxé avec les bords du tube fixes pour permettre de prolonger le système à volonté. Les constantes de force ont été calculées pour toutes les liaisons de la partie défaut et les constantes du tube parfait (10,10) ont été utilisées pour la partie accolée.

L'image de gauche de la figure 4.9 présente le tube (10,10) fermé par le demi-fullerène. Les atomes présents au bout du tube sont les atomes fixes permettant d'y connecter n'importe quelle longueur de tubule (10,10). Les différents *labels* définis sur la figure sont directement utilisés pour se référer aux spectres VDOS des figures 4.10 et 4.11. Les spectres de la figure 4.10 mettent en évidence les pics caractéristiques du fullerène par la comparaison des VDOS de ses sites atomiques avec celle du tube parfait (10,10). Douze singularités ont été repérées sur la figure. Elles se situent par ordre croissant autour de : 545 cm^{-1} , 695 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} et 1245 cm^{-1} (repérées toutes deux par 1225 cm^{-1}), 1300 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1545 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} ,

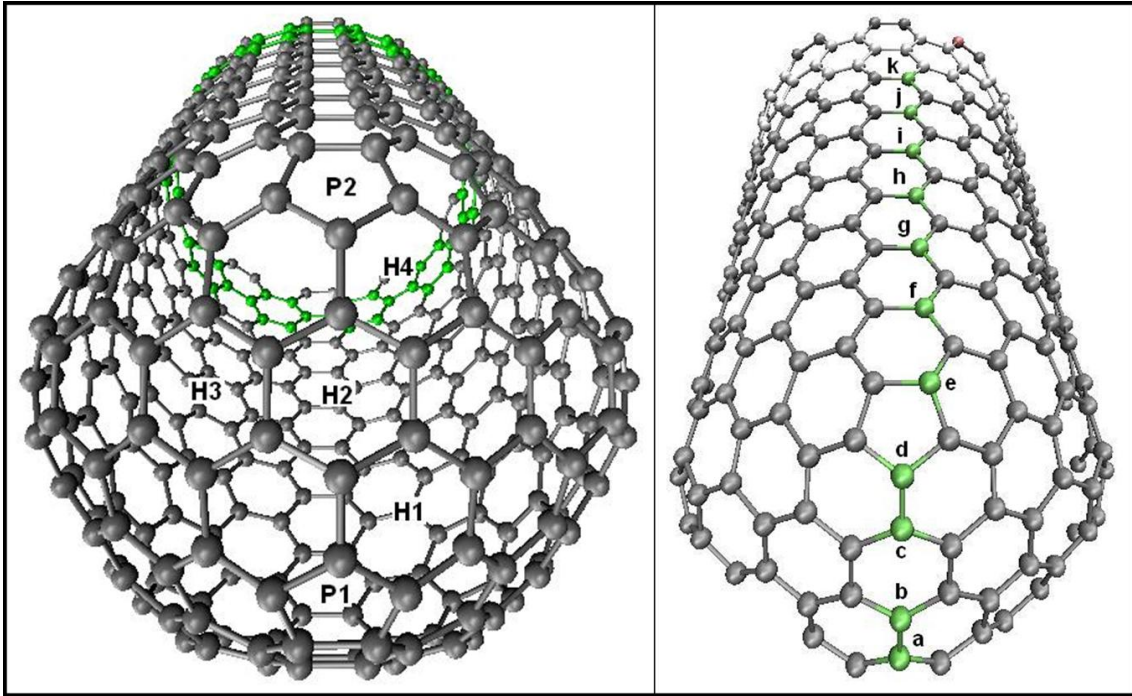


FIG. 4.9: Deux représentations schématiques du bord du nanotube (10,10) fermé par un demi-fullerène. Sur l'image de gauche, le nanotube est complet et donne une vision globale de la géométrie du système. Les deux pentagones bien visibles sont notés P1 et P2 et quatre hexagones non-équivalents de la structure sont numérotés H1, H2, H3 et H4. L'image de droite présente le même système coupé le long de l'axe du tube. Plusieurs sites atomiques sont marqués de a) à k) en fonction de leur éloignement au pentagone central. Les différents labels sont repris directement sur les spectres VDOS présentés sur la figure 4.10 et 4.11.

environ 1740 cm^{-1} et environ 1800 cm^{-1} . Les deux pics à 1610 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} représentent des modes d'oscillations localisés sur les hexagones principalement et sont totalement absents des VDOS des deux pentagones. De plus, étant absents de la VDOS du tube (10,10) parfait, ils caractérisent juste les hexagones du fullerène. Inversement, le pic situé vers 1545 cm^{-1} est fort présent sur les pentagones et moins sur les hexagones du système. Il peut correspondre à un (des) mode(s) d'oscillations localisé(s) principalement sur les pentagones dont il(s) serai(en)t caractéristique(s). Les neuf autres pics ne semblent pas apparaître pour des sites atomiques préférentiels. Ils caractérisent donc le bord au complet.

La figure 4.11 permet d'apprécier la distance jusqu'à laquelle le fullerène fait ressentir sa présence. Il apparaît clairement que le site atomique e) (voir figure 4.9) du pentagone P2 présente tous les pics sélectionnés précédemment. Ceux-ci disparaissent petit à petit alors qu'on s'éloigne du bord du tube. A la position atomique g), la plupart des pics ont disparu et la position atomique h) peut même être considérée comme pratiquement parfaite. La distance de l'atome g) au bord du tube (atome e)) vaut $7,3\text{ Å}$. A partir

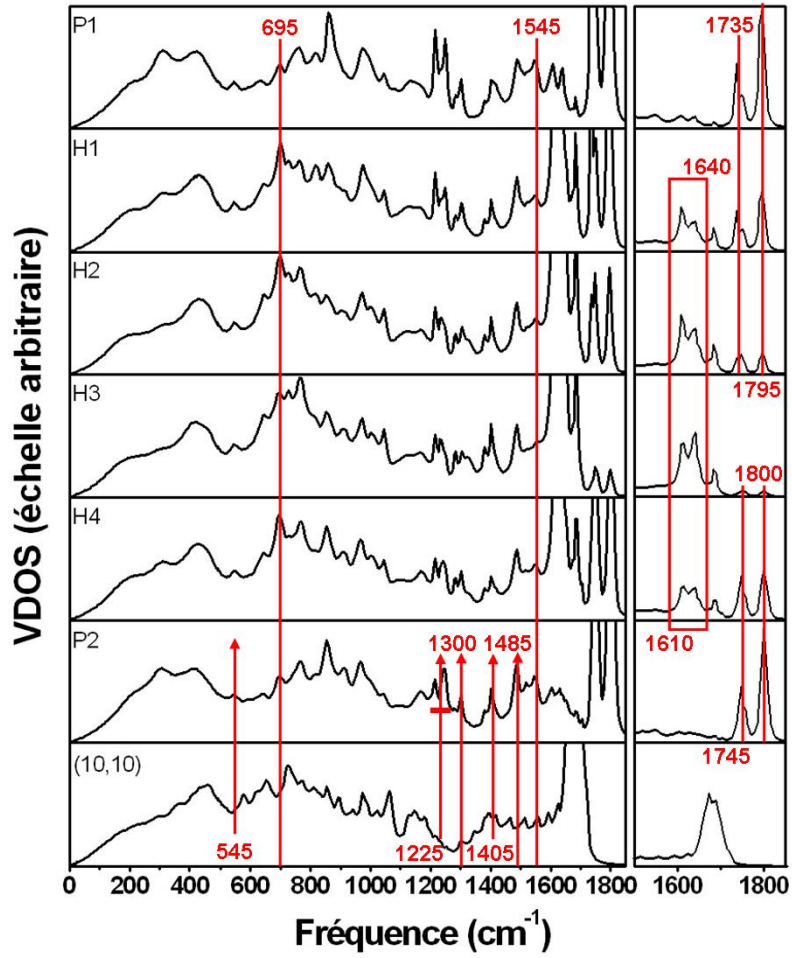


FIG. 4.10: Spectres VDOS des sites pentagonaux et hexagonaux (figure 4.9 de gauche) comparés à la VDOS du tube (10,10) parfait, c'est-à-dire pour un atome non influencé par la présence du bord. La colonne de droite propose les hautes fréquences des spectres avec une plus petite échelle de représentation de la VDOS pour permettre de visualiser les pics.

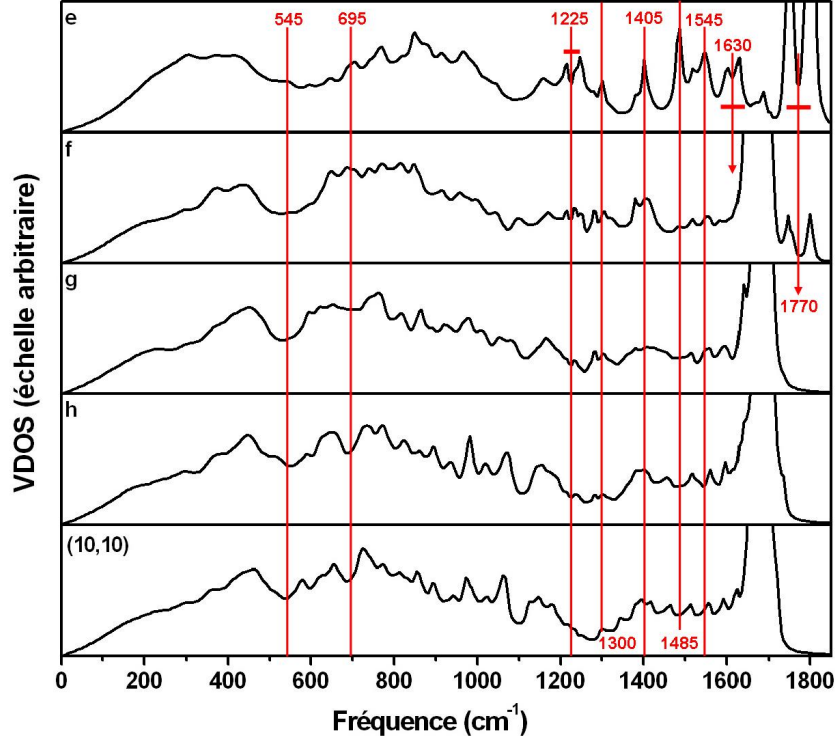


FIG. 4.11: Spectres VDOS de différents sites atomiques du tube (figure 4.9 de droite) comparés à la VDOS du tube (10,10) parfait, c'est-à-dire pour un atome non influencé par la présence du bord.

de cette distance, le tube redevient donc parfait. Notons que dans un article sur les propriétés électroniques des défauts dans les tubes étudiés avec une approche *tight-binding*, Ph. Lambin *et al.* [93] ont calculé les DOS électroniques locales sur différents sites atomiques pour mettre en évidence la possibilité d'utiliser ce système comme dispositif à émission de champ. Il ressort de leur étude qu'à notre distance de coupure défaut-parfait, les états électroniques sont toujours influencés par la présence de la demi-molécule de C_{240} . Il faut se placer pratiquement deux fois plus loin pour voir un retour à la normale. Il semble donc que les états vibrationnels des défauts sont plus localisés que les états électroniques.

B.2. Le défaut de Stone-Wales

Afin de réaliser l'étude la plus complète possible sur le défaut de Stone-Wales, nous avons considéré toutes les orientations possibles du défaut sur une large gamme de tubes. Comme le défaut se forme en tournant simplement une liaison de 90° et qu'il existe trois liaisons non-équivalentes dans les tubes, ce sont trois géométries différentes de Stone-Wales qui peuvent être obtenues pour les tubes chiraux. La figure 4.12 illustre ce fait avec le tube (10,-2). Notons que la symétrie des tubes *armchairs* et *zigzags* diminue à deux le nombre d'orientations non-équivalentes. Quelques calculs réalisés avec plusieurs

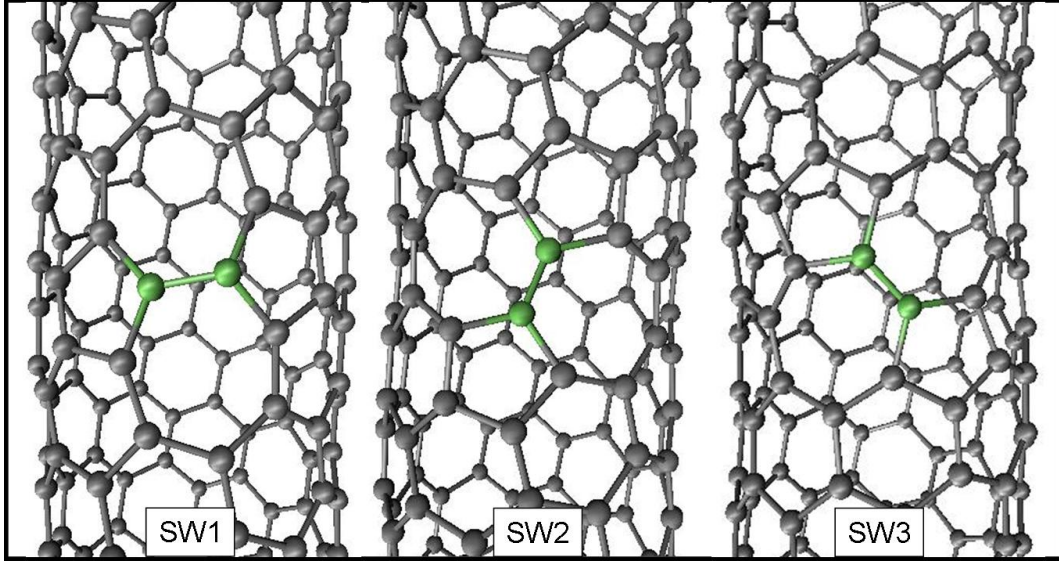


FIG. 4.12: Trois images représentant les trois géométries possibles du défaut Stone-Wales dans un tube (10,-2). La convention que nous avons choisie est de nommer SW1 le système dont la liaison centrale est dirigée le plus perpendiculairement à l'axe du tube, SW2 le système dont la liaison centrale est dirigée selon l'axe du tube et SW3 le système intermédiaire. La différence d'énergie entre les trois géométries est, d'après REBO2, inférieure à l'électronvolt.

approches *ab initio* par Dinadayalane *et al.* [94] ont montré que, de manière générale, plus la liaison centrale est orientée perpendiculairement à l'axe du tube, plus le défaut est stable. Même si leurs résultats semblent beaucoup dépendre de la taille de leurs systèmes, le potentiel REBO2 le reproduit de manière beaucoup plus systématique. La différence calculée avec REBO2 n'est cependant pas très forte : environ un électron-Volt entre les trois géométries pour les petits tubes (3,5 - 4 Å de rayon) sur une échelle de 4 à 5 eV que coûte la rotation de la liaison centrale [94]. Par conséquent, toutes les orientations du défaut méritent une attention particulière car elles sont susceptibles de se trouver dans les tubes. Néanmoins, sur les trois géométries proposées, il en est une qui est souvent redondante aux deux autres. Il s'agit de la géométrie intermédiaire dont la liaison centrale est orientée entre la direction de l'axe du tube et la direction qui lui est perpendiculaire, appelée SW3 dans la figure 4.12. L'étude ne perdra aucune généralité si on se focalise seulement sur les deux géométries restantes, notées SW1 et SW2. Elles correspondent aux deux systèmes dont les liaisons sont d'une part, le plus selon l'axe du tube et d'autre part, le plus perpendiculaire à ce dernier. On sélectionne ainsi les deux géométries extrêmes.

Les premiers résultats que nous allons comparer sont présentés à la figure 4.13. Chaque spectre est une moyenne des VDOS des deux atomes de la liaison centrale. Pour le SW1 du tube (30,30), trois pics ont été mis en évidence sur le graphique : 595, 1030 et 1515 cm^{-1} . Les deux premiers peuvent être suivis jusqu'au spectre du tube

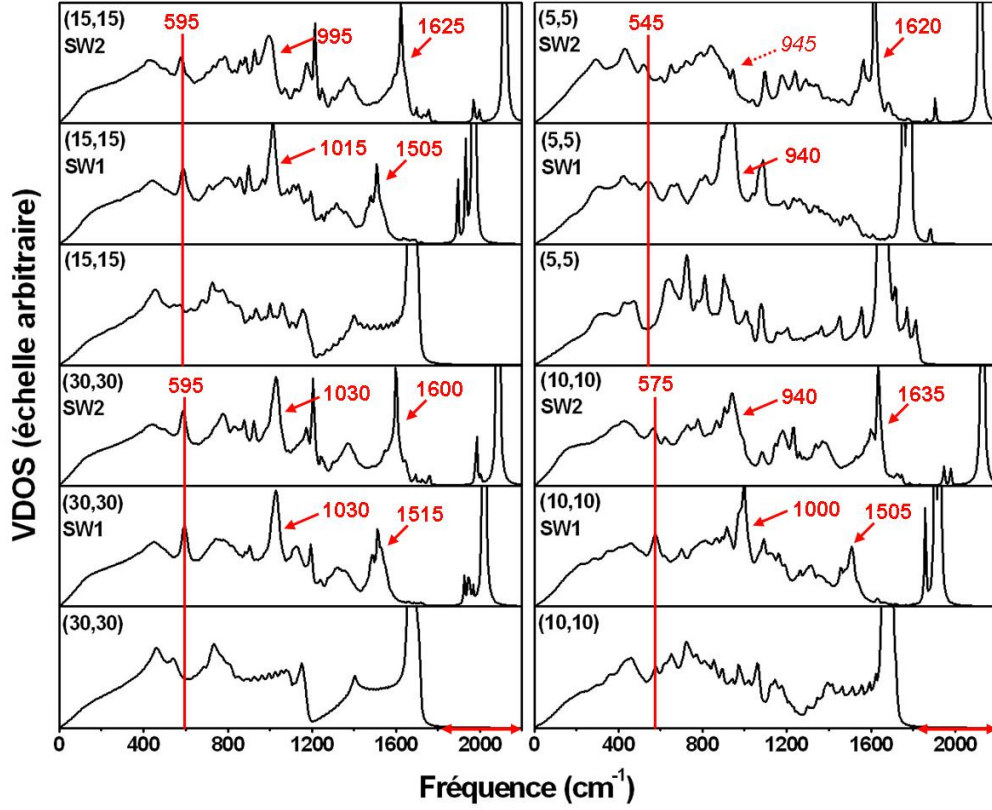


FIG. 4.13: Spectres VDOS moyennés sur les deux atomes de la liaison centrale du Stone-Wales de quatre tubes différents pour les deux géométries du défaut SW1 et SW2.

(5,5) alors que le pic à 1515 cm^{-1} disparaît pour ce petit diamètre. Remarquons que pour le tube (10,10), le pic du défaut à 575 cm^{-1} tombe sur un pic du tube parfait. Ce phénomène où des modes de défauts génèrent une singularité à la même fréquence que des modes du tube parfait était prévisible. Dans ce cas, c'est la présence systématique du pic dans les VDOS des tubes d'autres diamètres qui permet de confirmer ou d'infirmer s'il est bien caractéristique du défaut. Pour le défaut SW2, trois pics dans les mêmes gammes de fréquences sont mis en évidence : 590 , 1030 et 1600 cm^{-1} . Sur toutes les VDOS, le premier pic est systématiquement plus bas en fréquence pour le défaut SW2 par rapport au SW1, allant même jusqu'à une différence de 20 cm^{-1} pour le tube (5,5). Egalement, la VDOS du (5,5) SW2 ne permet pas de trancher sur la localisation fréquentielle du pic censé correspondre au pic à 940 cm^{-1} dans la VDOS du SW1. De plus, curieusement, alors que les pics vers 1500 cm^{-1} du (5,5) SW1 se sont effondrés, le (5,5) SW2 présente toujours un pic vers 1620 cm^{-1} . Le fait que les nanotubes de petits diamètres soutiennent les modes de leurs homologues plus grands dépend des contraintes de la courbure sur le défaut lui-même. Selon le rayon et l'orientation de la liaison centrale, l'optimisation de la structure peut conduire à des géométries qui empêchent véritablement la survie de certains modes existant pourtant pour des tubes

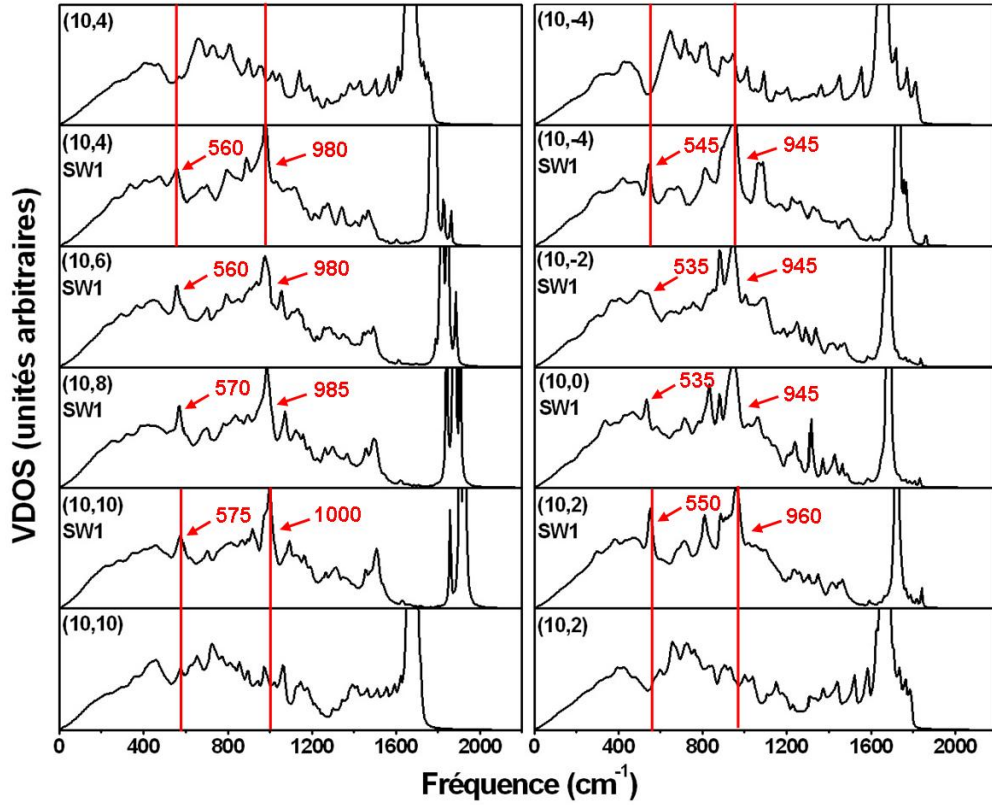


FIG. 4.14: Spectres VDOS moyenné sur les deux atomes de la liaison centrale du Stone-Wales SW1 pour huit tubes différents. Quatre spectres de tubes parfaits sont également présentés pour aider à faire ressortir les fréquences du défaut.

plus grands. Remarquons enfin les hautes fréquences dans les VDOS des SW1 et SW2 pour tous les tubes considérés. Alors que les hautes fréquences du SW1 ont tendance à diminuer avec le rayon, proposant des formes variées de pics selon le tube, le SW2 garde la même forme de pic mais montre tout de même une légère augmentation de ses hautes fréquences du (30,30) au (15,15). La diminution des hautes fréquences du SW1 est discutée dans le paragraphe suivant.

Tout en gardant en tête les valeurs de ces fréquences, considérons les spectres VDOS des nanotubes du type $(10,n)$ avec $n \in \{10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4\}$ présentés aux figures 4.14 et 4.15. La comparaison des VDOS sur cette gamme de rayons (de 6,80 Å à 3,79 Å) va permettre de sélectionner les pics véritablement caractéristiques du défaut de Stone-Wales, c'est-à-dire ceux pour lesquels les modes propres d'oscillation peuvent s'adapter pour toutes les géométries des nanotubes de différents diamètres et chiralités. Pour le défaut SW1, les deux pics à 575 et 1000 cm^{-1} (du (10,10) SW1) se conservent parfaitement bien jusqu'au tube (10,-4). Pour le défaut SW2, en plus des pics à 575 et 940 cm^{-1} (du (10,10) SW2), on remarque que le pic situé à 1635 cm^{-1} est également présent sur les VDOS de tous les tubes. Ceci n'est pas vrai pour le SW1 car, comme

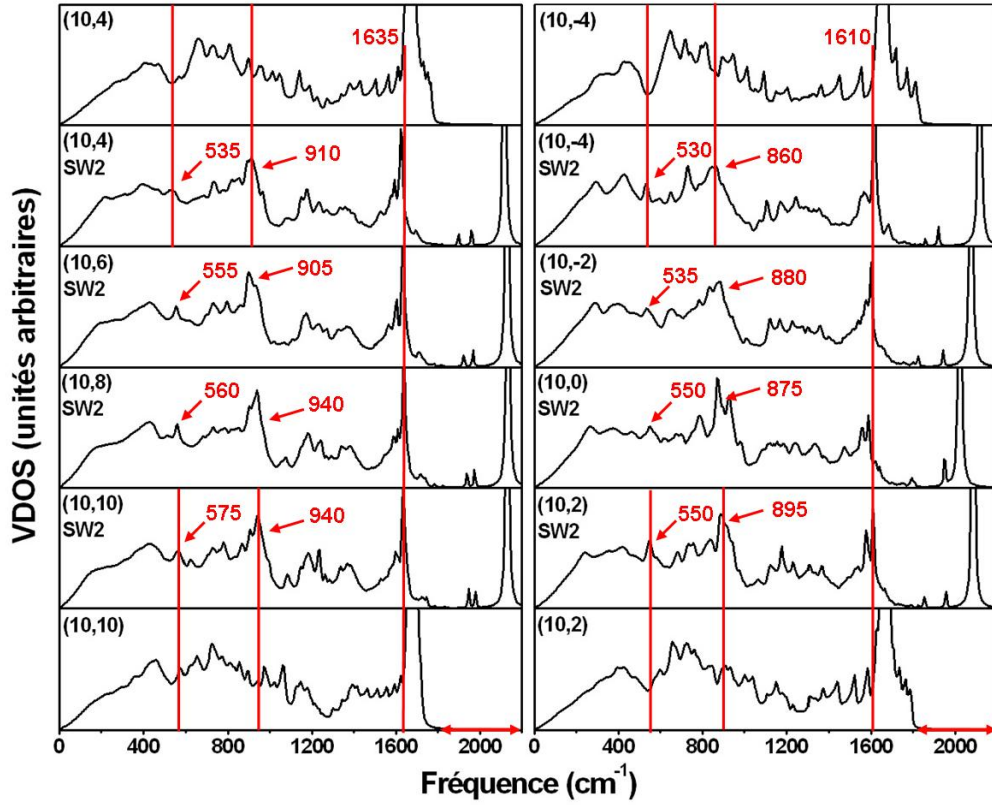


FIG. 4.15: Spectres VDOS moyennés sur les deux atomes de la liaison centrale du Stone-Wales SW2 pour huit tubes différents. Quatre spectres de tubes parfaits sont également présentés pour aider à faire ressortir les fréquences du défaut.

avec les tubes *armchairs* (figure 4.13), les hautes fréquences disparaissent petit à petit alors que le diamètre du tube diminue. On peut expliquer ce phénomène assez simplement en comparant les géométries des tubes de petits diamètres à celles des tubes de grands diamètres. Plus le tube possède une forte courbure, plus la liaison centrale du Stone-Wales SW1 est rejetée vers l'extérieur de la surface lors de l'optimisation. Par conséquent, les deux atomes de la liaison centrale sont moins contraints par leurs voisins et les fréquences d'oscillations qui leur sont accessibles deviennent moins importantes. L'inverse se passe pour les tubes possédant le défaut SW2. Lors de l'optimisation, la liaison centrale ne reste pas en pleine surface mais a plutôt tendance à s'enfoncer légèrement dans le tube. Cette position renforce de plus en plus les contraintes sur les deux atomes et ils sont alors capables d'osciller à plus hautes fréquences. Cette différence entre les géométries SW1 et SW2 est illustrée à la figure 4.16 pour le tube (10,-4).

La localisation des singularités caractéristiques du défaut a été étudiée à partir des VDOS du tube (10,9) calculées sur des positions atomiques différentes de la liaison centrale. Ces résultats présentés à la figure 4.17 permettent notamment d'identifier les pics des hautes fréquences du défaut SW2. Les VDOS montrent clairement que

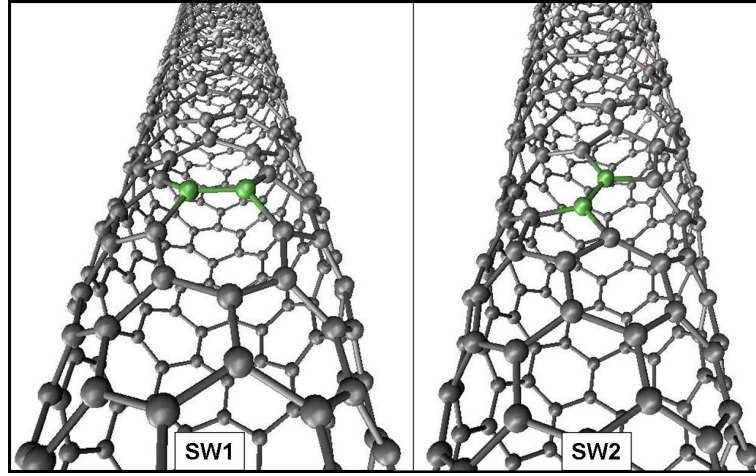


FIG. 4.16: Défauts SW1 et SW2 du tube $(10,-4)$. Alors que les atomes de la liaison centrale du SW1 ont tendance à être expulsés vers l'extérieur, les atomes centraux du SW2 sont plutôt bien maintenus dans le renforcement du tube.

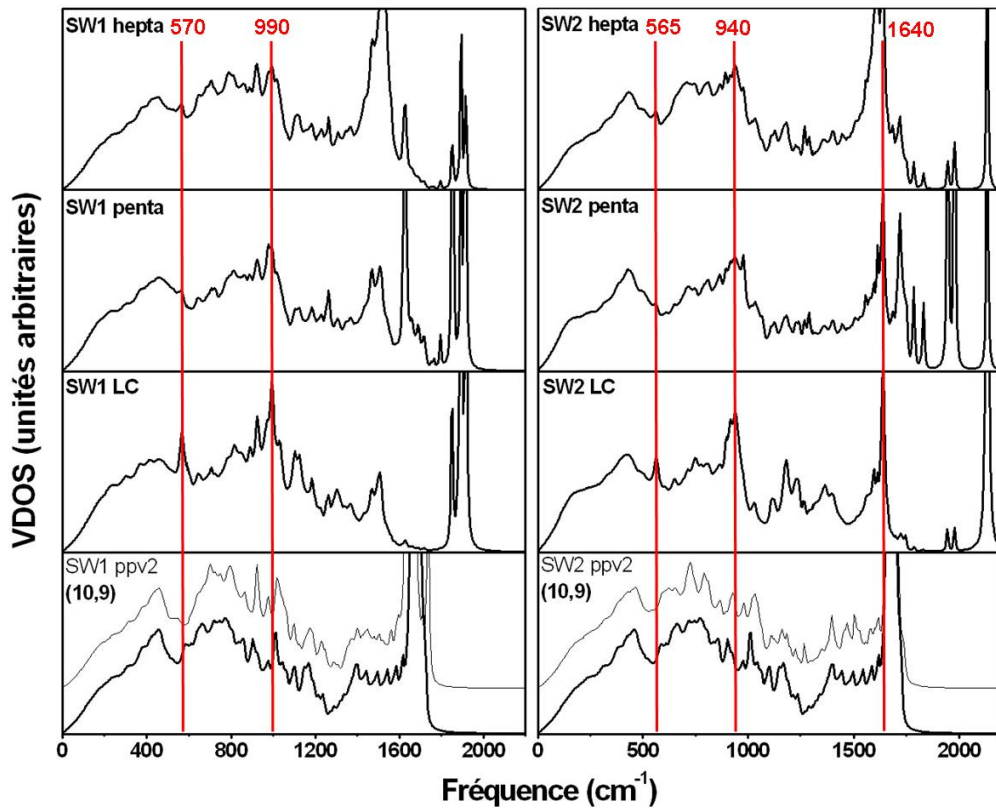


FIG. 4.17: Spectres VDOS de différents sites atomiques du tube $(10,9)$ pour le défaut SW1 et SW2. LC marque la VDOS de la liaison centrale et ppv2 correspond au deuxième atome rencontré environ $4,3 \text{ \AA}$ plus loin, lorsqu'on quitte le défaut par l'atome du bout de l'heptagone, perpendiculairement à la direction de la liaison centrale.

le duo de pics situés légèrement avant 2000 cm^{-1} correspond à des modes fortement localisés sur les pentagones, alors que le pic au-delà de 2000 cm^{-1} serait plutôt dû à des oscillations de la liaison centrale. Comme la liaison centrale fait partie intégrante du pentagone et de l'heptagone, le pic apparaît dans chacune des VDOS du défaut. En ce qui concerne les hautes fréquences du défaut SW1, les pics sont beaucoup plus rapprochés et forment un amas dont il est moins évident de tirer des informations. On peut simplement remarquer qu'ils semblent plus localisés sur la liaison centrale et le pentagone que sur l'heptagone. Les pics situés à respectivement 570 et 565 cm^{-1} pour le SW1 et le SW2 sont principalement bien présents sur la liaison centrale et voient leurs amplitudes diminuer assez rapidement sur les sites voisins. On observe le même genre de comportement pour les pics à 990 et 940 cm^{-1} . Remarquons enfin que la VDOS sur le site atomique appelé ppv2 est redevenue pratiquement parfaite pour le défaut SW1 mais pas pour le défaut SW2. Ce dernier semble influencer la VDOS locale plus loin que son homologue SW1. En tout cas, les pics dits caractéristiques du Stone-Wales ne sont plus du tout visibles sur la VDOS de ce site localisé à environ $4,3\text{ Å}$ du défaut.

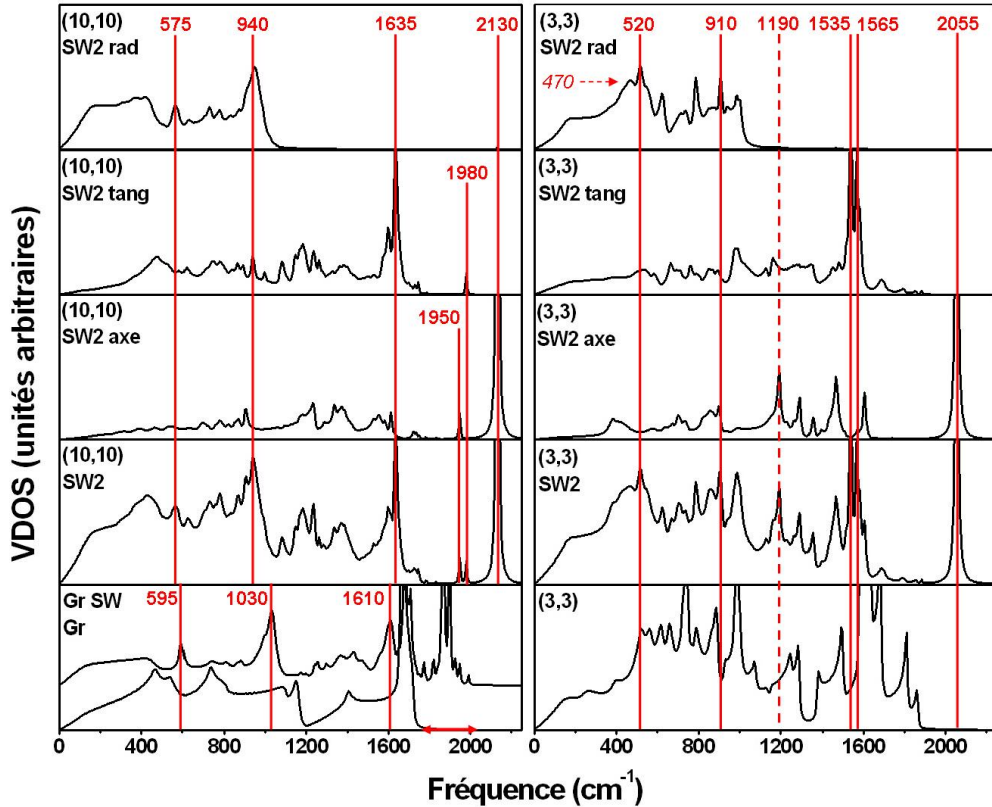


FIG. 4.18: Spectres VDOS du graphène avec et sans Stone-Wales servant à mettre en évidence les pics caractéristiques observés dans les tubes. Les VDOS des tubes armchairs (10,10) et (3,3) projetées selon les trois directions prédéfinies (axe, rad et tang) sont également présentées pour identifier la polarisation des modes qui composent les pics intéressants.

Les quelques résultats suivants, proposés pour le défaut de Stone-Wales, concernent d'une part la présence des pics caractéristiques dans la VDOS du graphène et d'autre part l'étude de la polarisation des modes propres formant ces pics. La figure 4.18 présente les spectres vibrationnels du graphène avec et sans défaut ainsi que les VDOS du tube (10,10) et (3,3) dans trois directions particulières de l'espace : selon l'axe du tube (appelée *axe*), radialement à celui-ci (appelée *rad*) et tangent à la circonférence du tube, soit perpendiculaire aux deux premières directions (appelée *tang*). Le choix de deux tubes *armchairs* n'est pas innocent car il permet de placer la liaison centrale parfaitement dans l'axe du tube. De plus, nous avons choisi de prendre le tube (3,3) car nous n'avions pas encore étudié de tubes de ce diamètre, mais également car un article de Miyamoto *et al.*, présentant une caractérisation spectroscopique du défaut Stone-Wales dans ce tube, a proposé un mode d'oscillation des atomes de la liaison centrale de 1962 cm^{-1} propice à la comparaison [95]. Commençons tout d'abord par confirmer les valeurs des fréquences caractéristiques des tubes à partir des deux spectres du graphène de la figure 4.18 (encart Gr et Gr SW). On peut y observer pratiquement les mêmes pics que ceux du (30,30)SW2, même si les hautes fréquences supérieures à 1800 cm^{-1} ressemblent plus au cas du SW1. Intéressons-nous ensuite à la polarisation des modes du défaut à partir des VDOS projetées selon les directions *axe*, *rad* et *plan*. On peut remarquer que les pics à 575 et 940 cm^{-1} du tube (10,10) sont principalement composés de modes radiaux avec une petite participation de modes tangents pour le pic à 940 cm^{-1} . Les pics à plus hautes fréquences ne sont composés quant à eux que de modes *dans le plan*. Plus particulièrement, le mode d'oscillation des atomes de la liaison centrale formant le pic à 2130 cm^{-1} est polarisé selon l'axe du tube. Les modes des pentagones de fréquences propres 1950 et 1980 cm^{-1} sont polarisés respectivement selon l'axe et tangentielllement à ce dernier. Enfin, le mode caractéristique à 1635 cm^{-1} est polarisé tangentielllement. Pour le tube (3,3), nous pensons que les pics des modes caractéristiques du défaut sont situés à 520 cm^{-1} , 910 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} ou 1565 cm^{-1} . Il n'est pas certain que le pic à 520 cm^{-1} soit le bon puisque d'une part, il se trouve à la même fréquence qu'un pic du tube parfait et d'autre part, son voisin situé à 470 cm^{-1} est un candidat tout autant valable que lui. Ils sont néanmoins tous deux polarisés radialement, tout comme l'est le mode du pic à 910 cm^{-1} . Ensuite, des deux pics localisés à 1535 et 1565 cm^{-1} et polarisés tangentielllement, un seul doit normalement correspondre au pic 1635 cm^{-1} du (10,10), sauf si ce dernier est composé de deux modes dégénérés dans les grands tubes. C'est alors la petite taille du (3,3) qui lève la dégénérescence comme nous l'avons déjà observé dans le cas des nanorubans. A tout hasard, nous avons mis en évidence le pic situé à 1190 cm^{-1} car il semble très bien caractériser le défaut Stone-Wales dans le tube (3,3). Il n'est cependant pas bien marqué ou même inexistant dans les VDOS des tubes pour lesquels le défaut n'est pas selon l'axe du tube

(voir figures précédentes). Mais si on se réfère aux VDOS des tubes *armchairs* SW2 de la figure 4.13, le pic est pourtant bien présent. Pour le tube (30,30), un grand pic à 1205 cm^{-1} peut être repéré avec un voisin vers 1245 cm^{-1} . Le tube (10,10) présente également deux pics candidats : à 1185 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} . Pour le tube (5,5), on les situerait plus vers 1180 et 1235 cm^{-1} . Cette trace vibrationnelle, pourtant évidente dans le spectre du tube (3,3), n'est pas facile à suivre de VDOS en VDOS. Ce pic n'est donc pas un candidat fiable pour caractériser le défaut de Stone-Wales dans les tubes *armchairs*. Enfin, nous pouvons directement comparer le pic situé à 2055 cm^{-1} à la fréquence 1962 cm^{-1} prédite dans le papier de Miyamoto *et al.* [95]. L'erreur absolue est de 93 cm^{-1} pour une erreur relative de 4,7%, ce qui représente un bon résultat pour le potentiel REBO2 vu qu'il est en général moins fiable sur les hautes fréquences. Remarquons à cet égard que la fréquence à 2055 cm^{-1} correspond à un mode fortement localisé sur le centre du défaut alors que le potentiel REBO2 semble rencontrer plutôt des difficultés lorsqu'il doit prédire les hautes fréquences des modes délocalisés sur tout le système (modes de *bulk*).

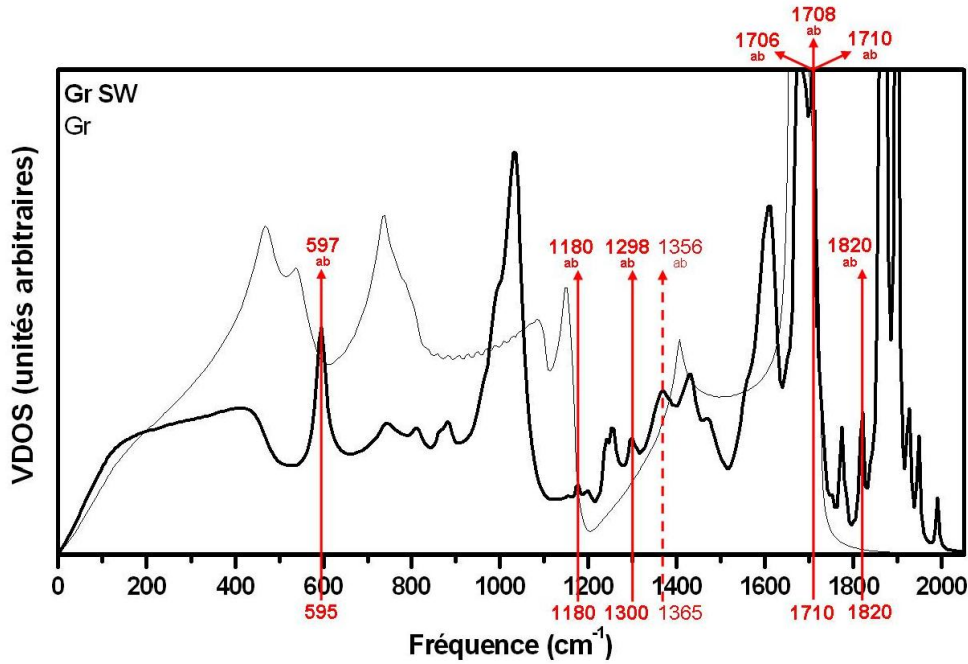


FIG. 4.19: Comparaison des fréquences caractéristiques du Stone-Wales à partir de la VDOS REBO2 du graphène avec (Gr SW, courbe en trait gras) et sans (Gr, courbe en trait léger) défaut de Stone-Wales. Les fréquences *ab initio* prédites par l'article [92] sont soulignées par "ab".

Finalement, nous avons repris l'article de Wu *et al.* [92] (dont nous nous sommes servis pour comparer les fréquences REBO2 du RBM) car les auteurs présentent également des fréquences en Γ de modes localisés sur les pentagones et heptagones d'un

défaut Stone-Wales dans le graphène. Leurs calculs ont été effectués à partir du code VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) [96] dans un formalisme DFT-LDA sur une cellule unité périodique formée de 72 atomes. La comparaison est vraiment d'excellente qualité puisque les modes prédits par leur approche par les *premiers principes* trouvent pour la plupart un pic localisé à la même fréquence dans la VDOS de la liaison centrale du Stone-Wales dans le graphène (voir la figure 4.19). La hauteur du pic vers 1710 cm^{-1} s'explique sans doute parce qu'il est formé de trois modes dont les fréquences *ab initio* sont 1706, 1708 et 1710 cm^{-1} . Les quelques modes de l'article que nous n'avons pas identifiés dans la VDOS sont ceux situés à 1129, 1338, 1505 et 1726 cm^{-1} .

B.3. La lacune

La lacune est certainement un défaut plus délicat à étudier que le Stone-Wales car elle est sujette à subir des reconstructions que notre méthode d'optimisation ne permet pas de réaliser sans aide. Dans le cas le plus simple, lorsque l'atome à l'origine de la lacune quitte la surface, il reste trois liaisons pendantes qui n'interagissent pas. L'optimisation conduit alors au premier type de structures existantes : la lacune de symétrie D_{3h} qui est présentée à la figure 4.20 sur l'image de gauche. Cependant, des calculs réalisés par El-Barbary *et al.* [97] montrent que si les sites atomiques de la lacune interagissent, deux des atomes formeront une liaison qui dessinera un pentagone et le dernier atome sortira de la surface du tube d'environ $0,47\text{ Å}$. L'image du centre de la figure 4.20 présente ce deuxième type de défaut optimisé de symétrie C_s . Une dernière reconstruction possible est décrite dans l'article de Ding [98] et consiste à laisser un des atomes de la lacune glisser au centre de son ancienne liaison avec l'atome manquant. Il s'hybride alors en sp^3 pour se lier avec ses quatre nouveaux plus proches voisins. Ce résultat est également présenté sur la figure 4.20, image de droite. Ding préconise l'utilisation de cette dernière géométrie (que nous surnomons sp^3) car elle est en moyenne plus stable que la précédente d'après ses calculs DFT. Il faut néanmoins rester attentif au fait que la plupart de ses prédictions ont été réalisées pour des lacunes situées à proximité des bords saturés en hydrogènes des très petits tubes qu'il a utilisés. D'ailleurs, ses calculs d'énergie de formation des lacunes situées au centre des tubes montrent clairement que la C_s est de loin la plus stable des configurations. Le potentiel REBO2 confirme cette tendance. Par exemple, sur un tube (10,10), il faut fournir $16,9\text{ eV}$ pour arracher un atome éloigné des bords du tube. A partir de ce système, la reconstruction en lacune C_s dégage $3,3\text{ eV}$, tandis que la reconstruction en lacune dite sp^3 nécessite $2,5\text{ eV}$ de plus que les $16,9\text{ eV}$ pour se former. Notons que la reconstruction en lacune D_{3h} ne fait gagner que $0,8\text{ eV}$. Seules les énergies de formation des orientations les plus stables de chaque type de lacune sont comparées ici. Il est évident que, vu l'instabilité de la lacune sp^3 , nous ne comptons pas réaliser de calculs de modes de phonons avec elle.

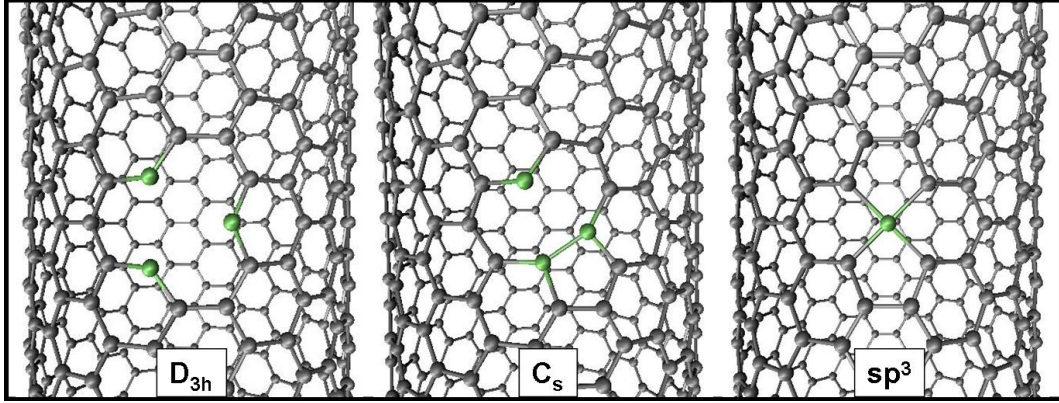


FIG. 4.20: Représentation des trois types de lacune sur un tube (10,10). La version intuitive de symétrie D_{3h} , celle décrite dans l'article de El-Barbary *et al.* [97] de symétrie C_s et celle proposée par Ding [98] que nous avons dénommée sp^3 .

Par curiosité scientifique, nous avons voulu étudier plus en détail l'optimisation de la lacune sp^3 car l'article de Ding prédisait quelques positions sur le tube où le défaut était instable. Nous n'avons malheureusement pas pu aller au bout du problème car, après optimisation, nous nous sommes rendu compte que les liaisons de l'atome central avec ses plus proches voisins valaient environ 1,74 Å pour une des orientations spécifiques du défaut (celle présentée à la figure 4.20). Or, il se fait qu'à partir de 1,7 Å, le potentiel REBO2 fait intervenir une fonction de coupure supplémentaire qui change profondément la manière dont est calculée l'énergie. Sans entrer dans les détails, il ne s'agit plus d'utiliser des paramètres précis choisis selon l'environnement de la liaison, mais bien d'en ajuster de nouveaux en fonction de la valeur des précédents selon la distance entre les atomes voisins. Lors de la programmation de REBO2, nous avons délibérément laissé de côté la description de telles liaisons puisque d'une part, il n'est pas coutume de rencontrer des liaisons carbone-carbone stables aussi longues et d'autre part, les fonctions de coupure servent principalement lors de simulations de dynamique moléculaire où les atomes sont susceptibles d'interagir à de telles distances. Dans le cadre de calculs de modes de phonons où le potentiel doit décrire des liaisons proches de l'équilibre, nous avons voulu éviter d'alourdir la détermination de l'énergie en complexifiant les termes à calculer. Plus précisément, concernant le système qui nous intéresse, la liaison de 1,74 Å induit déjà une erreur de 3% sur les valeurs des fonctions de coupure. Etant donné que ces fonctions jouent principalement sur le terme attractif du potentiel (termes b_{ij} , équation 4.1 de la page 56), la valeur réelle de ce dernier devrait être réduite, avec un terme de répulsion qui reste identique. L'effet de ce qui précède est, soit une augmentation de la distance d'équilibre entre les atomes, soit une valeur plus élevée de l'énergie de la structure. Or, comme les atomes se révèlent déjà fort contraints dans cette géométrie et qu'ils ne sont pas libres de s'écarter facilement, l'utilisation des

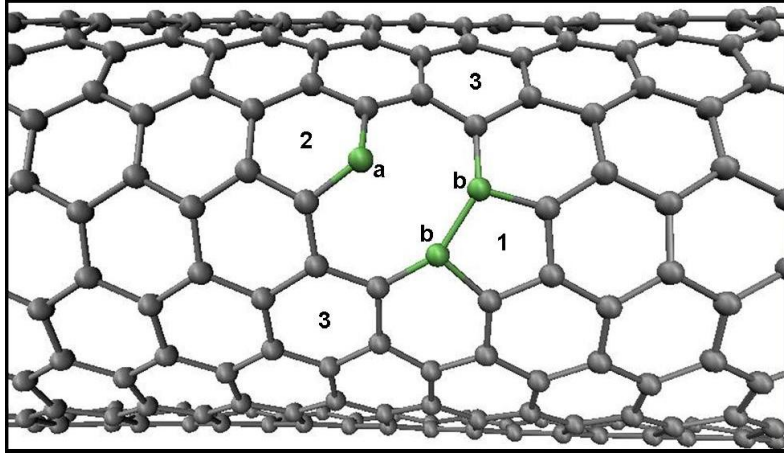


FIG. 4.21: Image de la lacune Cs1 du tube (10,9) présentant les différents sites atomiques importants sur lesquels nous avons calculé les VDOS. Pour des raisons de visibilité, seule la moitié du tube est représentée. Les noms donnés aux sites sont directement repris dans les spectres VDOS pour permettre de s'y repérer facilement. Les lettres a) et b) se réfèrent aux sites mono-atomiques correspondants tandis que les chiffres 1, 2 et 3 réfèrent le pentagone et les hexagones voisins.

fonctions de coupure aurait tendance à rendre la géométrie sp^3 moins stable qu'elle ne l'est déjà. Nous nous sommes donc concentrés sur l'étude de la lacune C_s localisée au milieu des nanotubes prédite comme étant la plus stable par les calculs *ab initio* et REBO2.

Notons que dans son papier, Ding insiste sur la mauvaise qualité de prédiction des énergies des structures avec le potentiel REBO. Bien que REBO2 ait été proposé pour pallier les faiblesses de la première version, il n'est pas évident d'affirmer à notre stade qu'il ne souffre plus des mêmes lacunes en ce qui concerne la détermination des structures les plus stables. Il est donc important de pouvoir recouper les conclusions de REBO2 avec d'autres approches. En effet, une fois déterminée la géométrie la plus stable du défaut, l'étude des phonons est possible tant que le calcul des constantes de force se fait à partir de la configuration atomique correspondant à un minimum de potentiel. De ce fait, rien n'empêche d'étudier toutes les formes d'un défaut avec REBO2 tant que l'énergie de chacune se trouve dans un minimum local.

Tout comme pour le Stone-Wales, plusieurs géométries de la lacune C_s existent selon l'orientation prise par la liaison des deux atomes définissant le pentagone. Le défaut peut prendre en tout et pour tout trois orientations non-équivalentes dans chaque tube chiral. Nous n'en avons étudié que deux, considérant que la troisième est un cas intermédiaire aux deux autres et n'apporte pas d'information pertinente supplémentaire. Les deux orientations sont appelées Cs1 et Cs2 selon que la liaison définissant le pentagone est la plus perpendiculaire (Cs1) ou la plus parallèle (Cs2) à l'axe du tube. Nous avons calculé

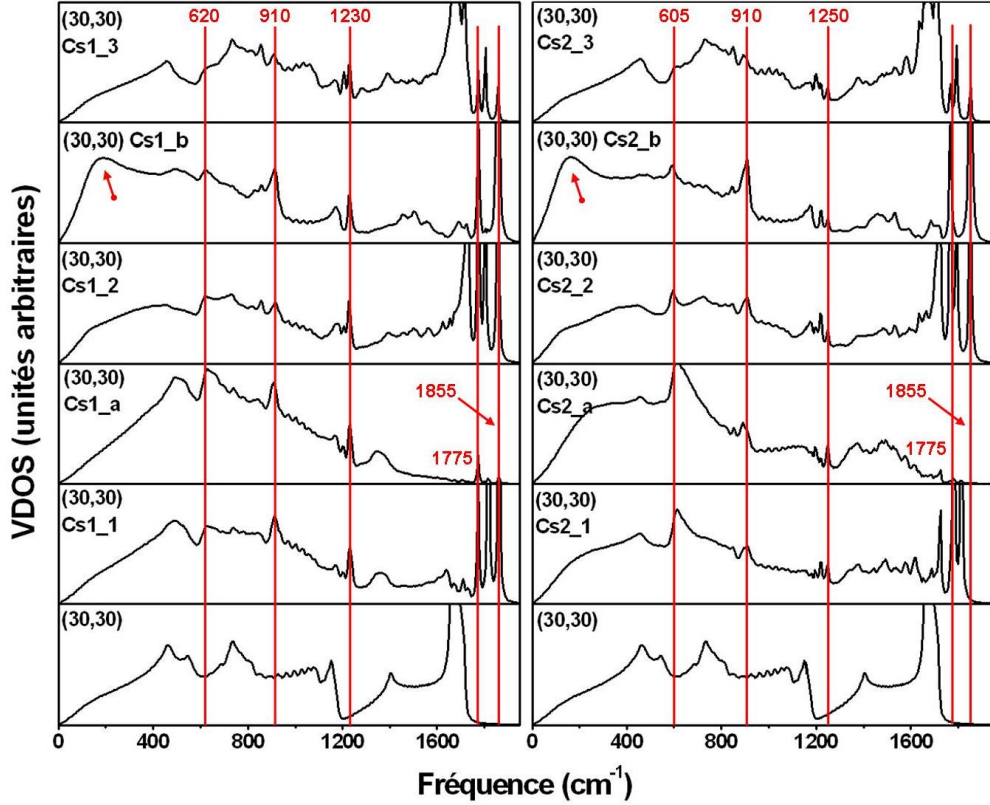


FIG. 4.22: Spectres VDOS sur tous les sites atomiques présentés à la figure 4.21 pour les deux géométries de la lacune Cs1 et Cs2 d'un tube (30,30). A côté de chaque VDOS est inscrit le nom du site atomique auquel elle se rapporte avec systématiquement la géométrie du défaut et le nom du site atomique considéré.

les VDOS sur différents sites atomiques du défaut que nous définissons à la figure 4.21. Les noms choisis seront directement repris sur les spectres VDOS afin de faciliter la lecture des graphes.

Les premières VDOS que nous discuterons sont présentées à la figure 4.22. Cinq singularités, dont deux montrant des variations de fréquence en fonction de l'orientation de la lacune sur le tube, peuvent être mises en évidence sur chacune des VDOS. Elles sont localisées aux fréquences 620 cm^{-1} ou 605 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} ou 1250 cm^{-1} , 1775 cm^{-1} et 1855 cm^{-1} . Les deux flèches soulignent la présence d'un large pic à basse fréquence présent seulement dans les VDOS des sites atomiques b). Ces fréquences sont relativement contre-intuitives car les atomes b) font partie intégrante du pentagone qui en général contraint assez fort ses atomes. C'est sans doute la présence de la lacune du côté opposé au pentagone qui explique l'existence de ces modes mous sur ces deux atomes. Le pentagone reste certainement la source des modes à hautes fréquences. Ils subsistent d'ailleurs sur tout le défaut, jusqu'au site hexagonal 3. Enfin, remarquons que les VDOS de l'atome a) se dessinent principalement sur les basses et moyennes

fréquences puisque ce dernier n'est retenu que par deux liaisons au lieu de trois. Dans les mêmes VDOS, les résidus de pics à hautes fréquences indiquent que l'atome a) est entraîné par ses voisins sans entrer en résonance avec eux.

La prochaine série de VDOS, présentées sur les figures 4.23 et 4.24, est calculée sur les sites atomiques a) et b) pour les deux orientations de défauts Cs1 et Cs2 sur les tubes (10, n) avec n pair. Les résultats ne confirmant aucun systématisme au niveau de la localisation des pics, nous ne pensons pas utile de commenter les spectres en détail. Quelques caractéristiques relevées dans les VDOS du (30,30) peuvent néanmoins être devinées, principalement dans les VDOS des sites a). Mais même si les pics du (30,30) peuvent être repérés dans la plupart des VDOS, ils n'apparaissent pas assez systématiquement que pour être caractéristiques de la lacune. S'il fallait vraiment sélectionner ceux qui donnent les meilleurs résultats, nous pencherions en faveur des pics correspondant à celui situé à 950 cm^{-1} pour le (10,10)Cs1, qui est relativement constant sauf pour les sites b) du défaut Cs2. Un second choix pourrait être fait pour l'ensemble des pics correspondant à celui situé à 1245 cm^{-1} pour le (10,10)Cs1 du site a) mais il n'est relativement valable que pour l'orientation Cs1 du défaut. En conclusion, ces deux sites atomiques a) et b) ne supportent pas de modes de phonons qui laissent une trace systématique visible dans la VDOS. Nous ne considérons donc pas a) et b) comme de bons sites caractéristiques de la lacune C_s . Nous nous sommes reportés sur deux autres sites atomiques dont le pentagone fait partie et qui, d'après l'étude sur le Stone-Wales, semble être une valeur sûr pour générer des modes localisés sur le défaut potentiellement visibles dans la VDOS.

Les figures 4.25 et 4.26 présentent les VDOS sur les pentagones et les hexagones (sites atomiques 1 et 2 de la figure 4.21) des tubes (30,30), (10,10), (10,0) et (5,5). Les résultats ne sont pas beaucoup plus encourageants que précédemment, en tout cas au niveau des pics qui avaient retenu notre attention. Pour le pentagone, le premier pic potentiellement caractéristique apparaît à 915 cm^{-1} pour ensuite évoluer vers 950 cm^{-1} (ou 990 cm^{-1} ?) et 970 cm^{-1} . Il disparaît dans la VDOS du tube (5,5). Le pic précédemment localisé à 1230 cm^{-1} pour le (30,30) n'est pas plus intéressant car il varie assez fort entre 1270 et 1225 cm^{-1} sans réelle correspondance avec le rayon. Il semble plus caractéristique du défaut Cs1 car les pics sont plus localisés et toujours présents pour le tube (5,5). Nous remarquons également beaucoup de systématisme au niveau des hautes fréquences, en particulier pour les pics localisés vers 1770 cm^{-1} pour le Cs1 et vers 1780 cm^{-1} pour le Cs2 sur le tube (30,30). Pour le site hexagonal, nos conclusions basées sur l'étude des VDOS de la figure 4.26 resteront plus vagues. Les pics à 950 cm^{-1} et 1220 cm^{-1} du (30,30) disparaissent les uns après les autres alors que le rayon des tubes diminue. Il semble que les modes à hautes fréquences puissent être la source de pics intéressants mais il n'est pas évident de les déterminer précisément. Les quelques indications notées

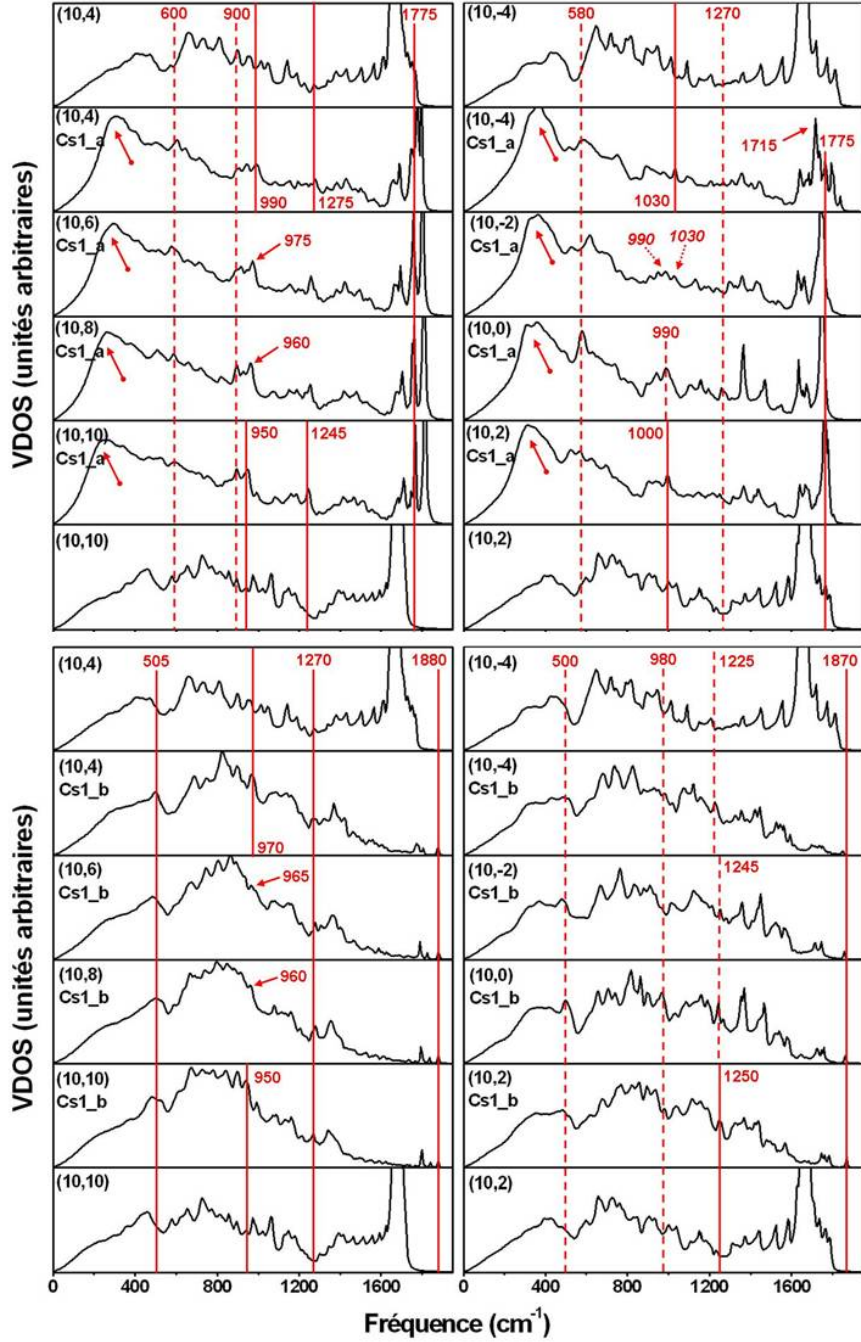


FIG. 4.23: Spectres VDOS sur les sites a) et b) de la lacune Cs1 de huit tubes d'indices $(10,n)$ avec $n \in \{10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4\}$. A côté de chaque VDOS est inscrit le nom du site atomique auquel elle se rapporte avec systématiquement les indices du tube, la géométrie du défaut et le nom du site atomique considéré.

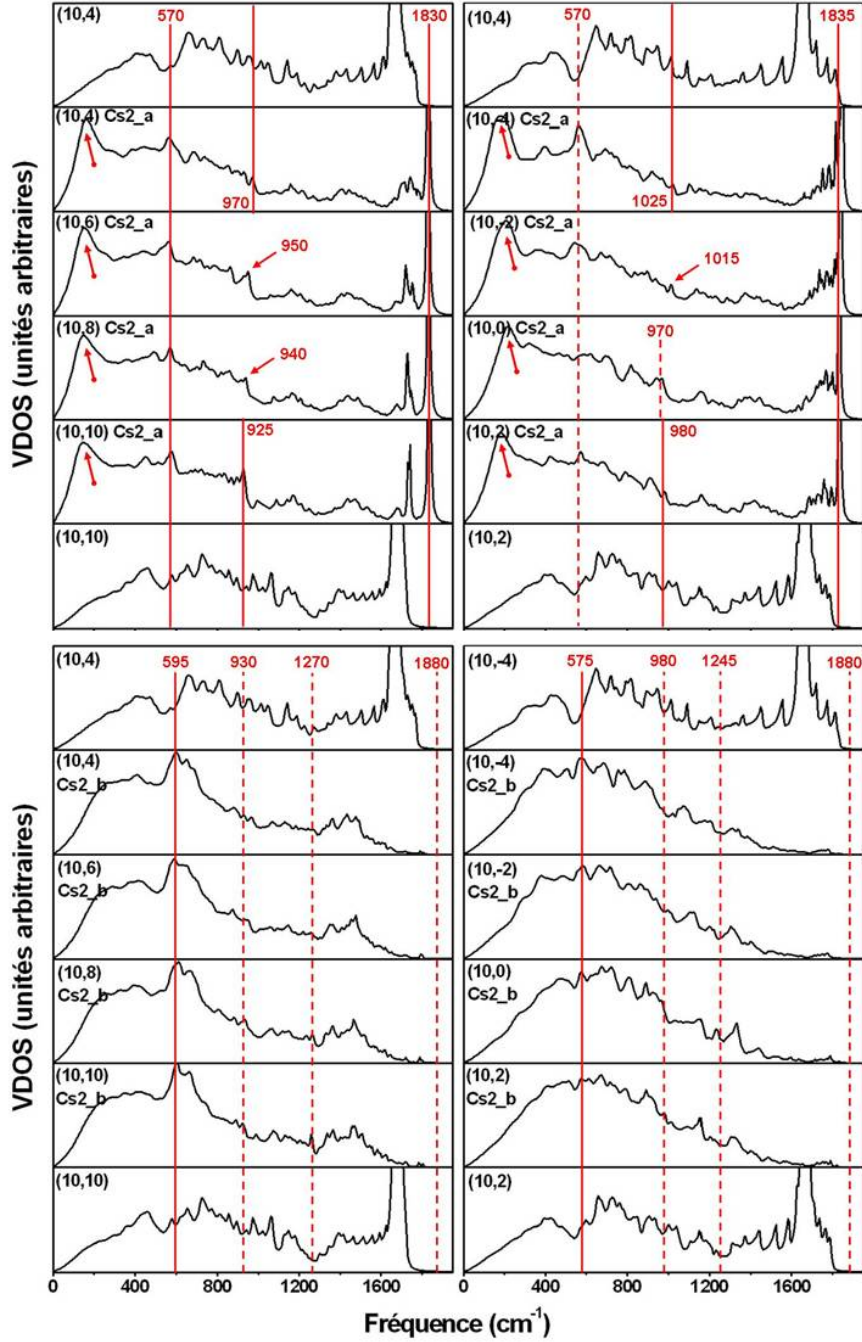


FIG. 4.24: Spectres VDOS sur les sites a) et b) de la lacune Cs₂ de huit tubes d'indices (10,n) avec $n \in \{10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4\}$. A côté de chaque VDOS est inscrit le nom du site atomique auquel elle se rapporte avec systématiquement les indices du tube, la géométrie du défaut et le nom du site atomique considéré.

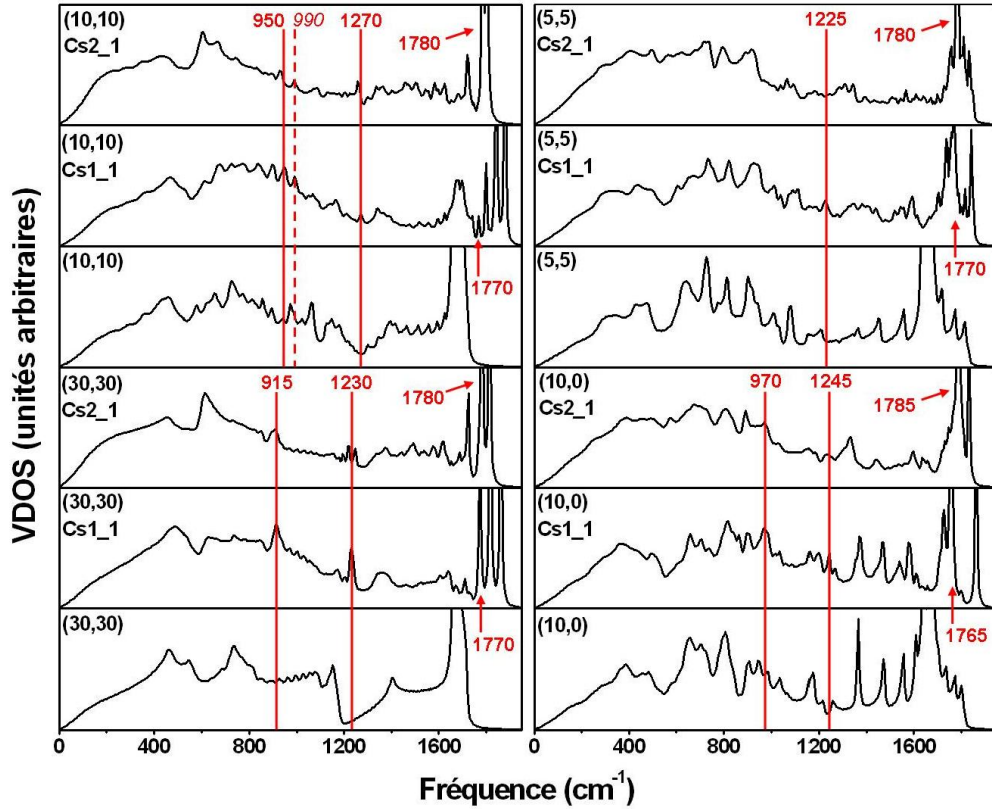


FIG. 4.25: Spectres VDOS des sites atomiques notés 1 (pentagone) des lacunes Cs1 et Cs2 pour le (30,30), le (10,10), le (10,0) et le (5,5). Chaque spectre est formé par une moyenne de VDOS des cinq atomes du pentagone.

sur les graphes laissent supposer des traces vibrationnelles comprises entre 1720 cm^{-1} et 1780 cm^{-1} , comme pour les sites pentagonaux.

A l'heure actuelle, les traces vibrationnelles de la lacune dans les nanotubes n'ont pas été beaucoup étudiées dans la littérature. Nous avons pu recenser trois papiers présentant des caractérisations du défaut dans les tubes sur base de spectres Raman théoriques [14], [15] et [16] (ce dernier, plus complet, est détaillé à la page 115). L'article de Malola *et al.* [15], qui décrit à quel point les modes Raman actifs des tubes parfaits sont modifiés par la présence de la lacune C_s et l'article de He *et al.* [14], où les auteurs proposent deux pics Raman caractéristiques de la lacune C_s dont la fréquence dépend de la valeur du rayon du tube. Nous nous sommes plutôt penchés sur ce dernier qui présente les résultats pour les tubes *zigzags* (7,0), (8,0) et (9,0) en utilisant une approche dite *frozen phonon* en DFT-LDA. Malheureusement, il n'est donné aucune indication sur la manière dont le défaut est orienté sur leurs tubes. Nous n'avons repris que les résultats du tube (7,0) qui prédisent l'existence de deux pics, à $1028,6$ et $1170,1\text{ cm}^{-1}$. Les auteurs précisent que les deux modes qui constituent ces pics sont localisés sur le défaut et plus spécialement sur les deux atomes notés b) de la figure 4.21. Nous

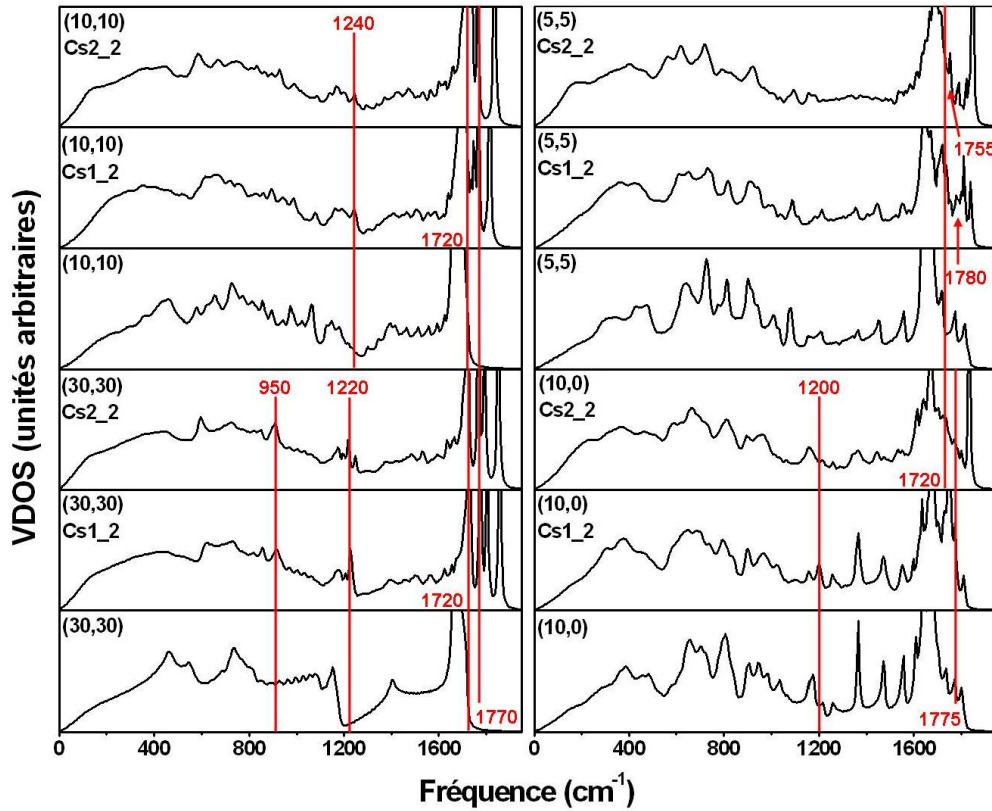


FIG. 4.26: Spectres VDOS des sites atomiques notés 2 (hexagone) des lacunes Cs1 et Cs2 pour le (30,30), le (10,10), le (10,0) et le (5,5). Chaque spectre est formé par une moyenne de VDOS des six atomes du pentagone.

avons donc calculé les VDOS moyennées sur ces deux atomes pour les deux orientations du défaut du tube (7,0). La comparaison n'est pas directe car d'une part, seules les fréquences propres peuvent être calculées avec notre méthode, sans pouvoir accéder aux modes propres et d'autre part, l'imprécision sur les fréquences calculées avec REBO2 peut aller jusqu'à 15%. Vu le caractère approximatif de la comparaison, nous ne ferons ici que décrire les pics intéressants des VDOS REBO2 des tubes (7,0) Cs1 et Cs2 sans les présenter. Pour les deux orientations du défaut, le pic Raman à $1170,1 \text{ cm}^{-1}$ peut correspondre sans ambiguïté aux deux pics isolés situés vers $1170\text{-}1175 \text{ cm}^{-1}$. Aucun autre pic localisé à proximité ne pourrait correspondre mieux. Par contre, les pics des VDOS REBO2 pouvant correspondre au second mode Raman actif de $1028,6 \text{ cm}^{-1}$ sont localisés environ à la même fréquence, vers 1020 cm^{-1} pour le Cs1 et vers 1030 cm^{-1} pour le Cs2. L'ennui est qu'à ces fréquences se trouve un pic du tube parfait (7,0) de plus grande intensité. Il se peut donc que les traces à 1020 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} ne soient que des résidus du pic parfait. Nous pouvons proposer des candidats plus susceptibles d'être caractéristiques du défaut en considérant l'ensemble des pics (peu distincts) s'étendant de 1060 cm^{-1} à 1120 cm^{-1} . Dans le cas le moins favorable (1120 cm^{-1}),

l'erreur restera inférieure à 9%. Les deux approches ne sont donc pas contradictoires et il se peut même que les pics mis en évidence avec REBO2 correspondent bien aux modes présentés dans l'article. Nous n'avons pas voulu continuer la comparaison avec les tubes (8,0) et (9,0) étudiés dans l'article car ces résultats ne caractérisent qu'un groupe extrêmement restreint de tubes *zigzags*. Or, d'après REBO2, aucune trace systématique n'est espérée dans la gamme de fréquences relevée dans l'article. De plus, comme ces pics ne sont pas du tout ressortis de la précédente analyse des VDOS de la lacune, il semble qu'une étude Raman systématique soit nécessaire pour découvrir les singularités caractéristiques d'un système particulier.

La conclusion qu'on peut tirer avec REBO2 est qu'aucun pic de basse ou moyenne fréquence n'est systématiquement présent dans les VDOS, même si des pics particuliers dans cette gamme de fréquences peuvent être localisés pour certaines orientations et sur certains tubes. Notons qu'une étude *tight-binding* [99] menée sur une série de tubes achiraux est arrivée aux mêmes types de conclusions en ce qui concerne les propriétés électroniques de la vacance dont la structure électronique dépend fortement du diamètre et de la chiralité des nanotubes de carbone. La lacune semble donc être un défaut particulier duquel il est difficile d'extraire des caractéristiques communes à tous les tubes.

B.4. La bilacune

La bilacune est un défaut intéressant à caractériser car il a été montré qu'il joue un rôle important notamment dans l'augmentation de la résistance électrique de nanotubes irradiés [100]. Même à faible concentration, il affecte de manière non négligeable les propriétés du nanotube. Il est en plus un défaut très stable capable de se former facilement à partir de la diffusion et de la fusion de deux monolacunes préexistantes, du moins dans le graphène [101]. En général, les deux lacunes se reconstruisent selon une géométrie spécifique inspirée de la vacance C_s , qu'on appelle 5-8-5 car elle fait apparaître deux pentagones et un octogone. Or, les auteurs de l'article [101] démontrent, par des simulations de dynamique moléculaire réalisées avec un modèle *tight-binding*, que ce défaut peut se transformer en bilacune dite 555-777 si l'énergie thermique est assez élevée. Les deux types de bilacune sont présentés à la figure 4.27 et on peut remarquer qu'elles ne sont formées que d'atomes de carbone hybridés en sp^2 . Toujours dans l'article [101], des calculs *ab initio* confirment que le système 555-777 est plus stable que son homologue 5-8-5 de maximum 0,91 eV dans le graphène, même si les auteurs soulignent la grande stabilité de la bilacune 5-8-5 pour des températures ne dépassant pas 3700 K. A température ambiante donc, les deux géométries sont susceptibles de co-exister malgré le fait que la barrière de potentiel soit peu élevée entre les deux (environ 5,17 eV). C'est en fait l'épaisseur de la barrière, en relation directe avec la complexité

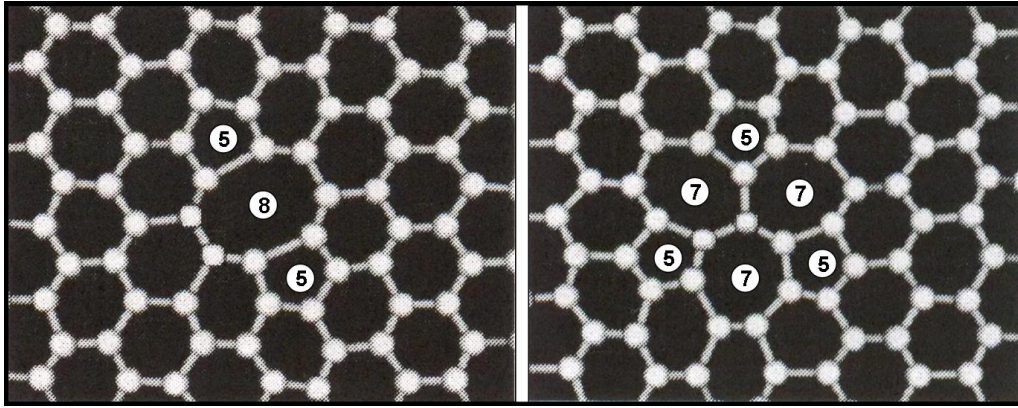


FIG. 4.27: Représentation des bilacunes dites 5-8-5 et 555-777 d'après les types de polygones qui apparaissent dans le défaut. Les deux images proviennent de l'article [101].

de la reconstruction¹², qui rend incertain un quelconque effet tunnel aux températures ambiantes¹³. Nous nous sommes alors focalisés uniquement sur l'étude du défaut 5-8-5 en nous basant sur des calculs *ab initio* démontrant sa plus grande stabilité pour une grande gamme de diamètres [103]. Remarquons ici que les reconstructions de la bilacune sont les défauts les plus stables qu'il soit donné de réaliser à partir de lacunes. Ainsi, l'interaction et la reconstruction de plus de deux lacunes conduit inexorablement à des systèmes moins stables, comme il a été montré par Kotakoski *et al.* [104].

Comme précédemment, nous avons étudié les signatures vibrationnelles des deux orientations extrêmes de la bilacune 5-8-5 dans les tubes, laissant de côté la troisième, intermédiaire entre les deux autres. La figure 4.28 présente les systèmes et la nomenclature utilisée pour les tubes (10,10) et (10,0). La géométrie pour laquelle les pentagones sont le plus orientés selon l'axe du tube est appelée bilac1 et celle pour laquelle ils sont le plus orientés perpendiculairement à l'axe est appelée bilac2. Nous avons envisagé d'étudier les traces vibrationnelles de deux sites de la bilacune 5-8-5 : les pentagones et l'octogone (voir figure 4.27).

Les premières VDOS que nous présentons sont celles des pentagones sur quatre tubes *armchairs* et quatre tubes *zigzags* de différents diamètres (voir figure 4.29). Des quelques pics mis en évidence sur les spectres, nous pouvons observer que leurs fréquences ne varient pas de manière monotone d'un tube à l'autre. Ce n'est pas une surprise, nous nous en étions déjà rendu compte en étudiant les autres défauts. De plus, il n'est pas évident de trouver une caractéristique commune à toutes les VDOS car certains pics que nous penserions sélectionner correspondent exactement à un pic

¹²Elle peut d'ailleurs être suivie pas à pas sur la figure 3 de leur papier.

¹³Par soucis de comparaison, la barrière de potentiel du défaut Stone-Wales est haute d'environ 10,0 eV dans le graphite [102] mais la simplicité de la transformation rend le processus de création beaucoup plus probable.

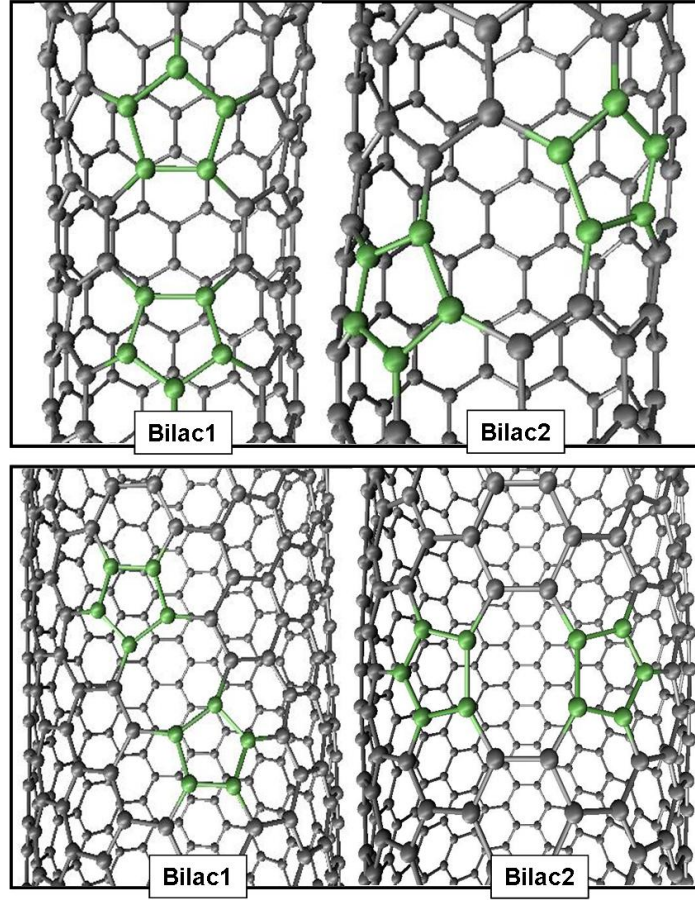


FIG. 4.28: Représentation des deux géométries de la bilacune sur un tube (10,0) (image du dessus) et sur un tube (10,10) (image du dessous).

du tube parfait (voir notamment le pic du tube (7,0) bilac1 situé à 915 cm^{-1}). Nous restons donc dans l'impasse puisqu'il est impossible de savoir si ce pic provient du mode de phonon du tube parfait qui se maintient sur le défaut ou s'il correspond à un mode de phonon du défaut lui-même. Plus spécifiquement, pour les bilacunes dans les tubes *armchairs*, nous remarquons cinq pics récurrents de VDOS en VDOS dont la fréquence dépend de la courbure du tube. Ici encore, les pentagones ne manquent pas de créer leur lot de hautes fréquences desquelles nous avons sélectionné le pic à 1835 cm^{-1} sur le tube (5,5) bilac1. Pour les tubes de plus grands diamètres, la fréquence est sans doute légèrement plus élevée et est localisée vers 1870 cm^{-1} pour le (30,30) bilac1. On retrouve le même genre de pics à hautes fréquences dans le cas de la géométrie bilac2 avec en prime l'apparition d'un second situé vers 1885 cm^{-1} pour le tube (5,5) bilac2. Ce dernier n'est pas présent dans les hautes fréquences du tube (5,5) bilac1 sans que nous puissions expliquer exactement pourquoi. Nous soupçonnons la forte courbure du tube (5,5) d'empêcher au défaut bilac1 de se trouver en surface et donc d'être suffisamment contraint que pour permettre l'existence des hautes fréquences. On peut comparer cet

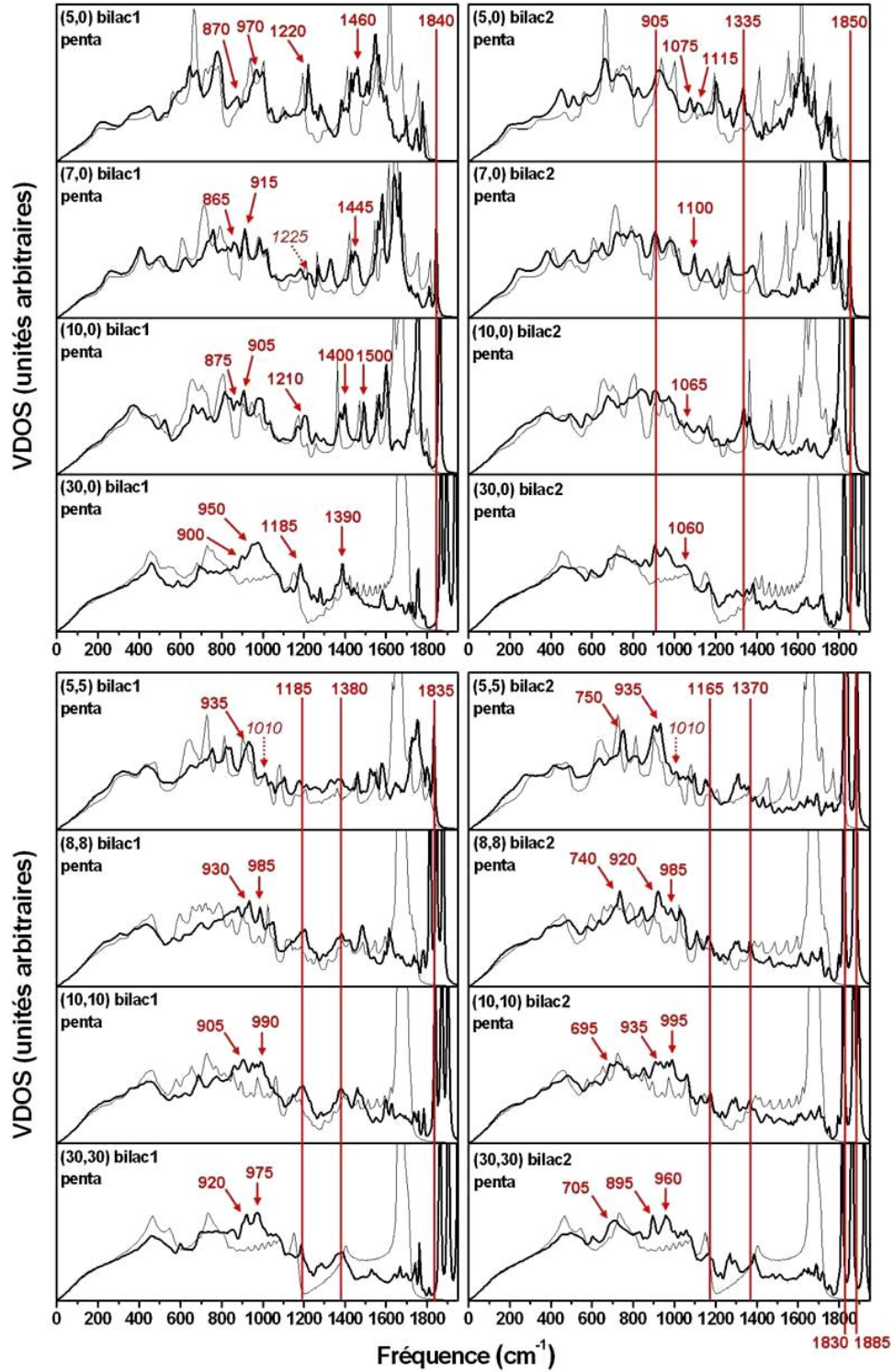


FIG. 4.29: Spectres VDOS sur les sites atomiques pentagonaux pour les deux orientations de la bilacune de quatre tubes zigzags et quatre tubes armchairs. Les VDOS en traits fins correspondent aux spectres des tubes parfaits.

effet à celui découvert avec le défaut de Stone-Wales où en-dessous d'un certain rayon, la géométrie SW1 voyait sa liaison centrale expulsée de la surface du tube et perdre sa capacité à osciller à hautes fréquences. Or, même si l'observation des bilacunes sur les tubes ne nous a pas permis d'imaginer facilement un tel effet, il reste possible que le tube (5,5) bilac1 soit le système limite en dessous duquel les très hautes fréquences du type 1885 cm^{-1} disparaissent. Remarquons en passant que les systèmes possédant une bilacune bilac2 présentent un pic aux alentours de 705 cm^{-1} pour le (30,30) qui n'apparaît que dans les VDOS des tubes *armchairs*. Dans le cas des VDOS des défauts bilac1 et 2 dans les tubes *zigzags*, les pics se révèlent plus difficiles à suivre de VDOS en VDOS et donc à identifier. Nous sommes néanmoins parvenus à mettre en évidence des pics dans les mêmes gammes de fréquence que celles des *armchairs*. Les VDOS des *zigzags* bilac1 remettent tout de même en doute la sélection du pic situé à 900 cm^{-1} du tube (30,0) bilac2 par le recouvrement des pics du défaut avec ceux du tube parfait (7,0). Comme signalé précédemment, il n'est pas possible de savoir à quel type de modes le pic fait référence. Au niveau des hautes fréquences, les pics semblent se reproduire de manière récurrente autour de $1840\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ sauf sur le tube (5,0). En effet, sa forte courbure tord le défaut au point que le plan tangent à l'octogone est pratiquement perpendiculaire à celui tangent à un pentagone. Nous pensons que, comme les modes à hautes fréquences sont polarisés dans le plan, l'oscillation des atomes du pentagone entraîne presque entièrement ceux de l'octogone selon une direction radiale. Les contraintes radiales étant moins fortes que leurs homologues du plan, les atomes du pentagone ne sont plus retenus avec la même fermeté et ne sont plus capables de soutenir de telles oscillations.

Nous avons voulu rechercher des traces vibrationnelles plus systématiques dans les VDOS des sites octogonaux de la bilacune (voir figure 4.30). Or, dans un premier temps, cette étude nous a révélé l'importante sensibilité des phonons à l'optimisation des défauts bilac1 dans les nanotubes *zigzags*. Nous nous sommes rapidement rendu compte qu'il fallait pousser le calcul d'optimisation jusqu'à une précision de l'ordre de $1.10^{-8}\text{ eV/atome}$ au lieu de $1.10^{-7}\text{ eV/atome}$ afin de localiser plus justement le minimum d'énergie. Cette différence peut sembler insignifiante mais il faut savoir qu'elle rend l'optimisation numérique plus instable et plus délicate à mener à terme. Nous nous sommes assurés que seules les VDOS des défauts bilac1 des *zigzags* sont influencés par ce changement. Les constantes de force des Stone-Wales, lacunes et autres géométries de la bilacune voient en effet leurs valeurs se modifier d'à peine 0,2% en moyenne, ce qui est trop peu pour générer des différences dans les VDOS. Notons que les VDOS présentées lors de l'étude des sites pentagonaux de la bilacune ont bien été calculés à partir des structures super-optimisées. Maintenant, à partir des spectres VDOS des sites octogonaux présentés à la figure 4.30, nous ne sommes pas parvenus à expliquer

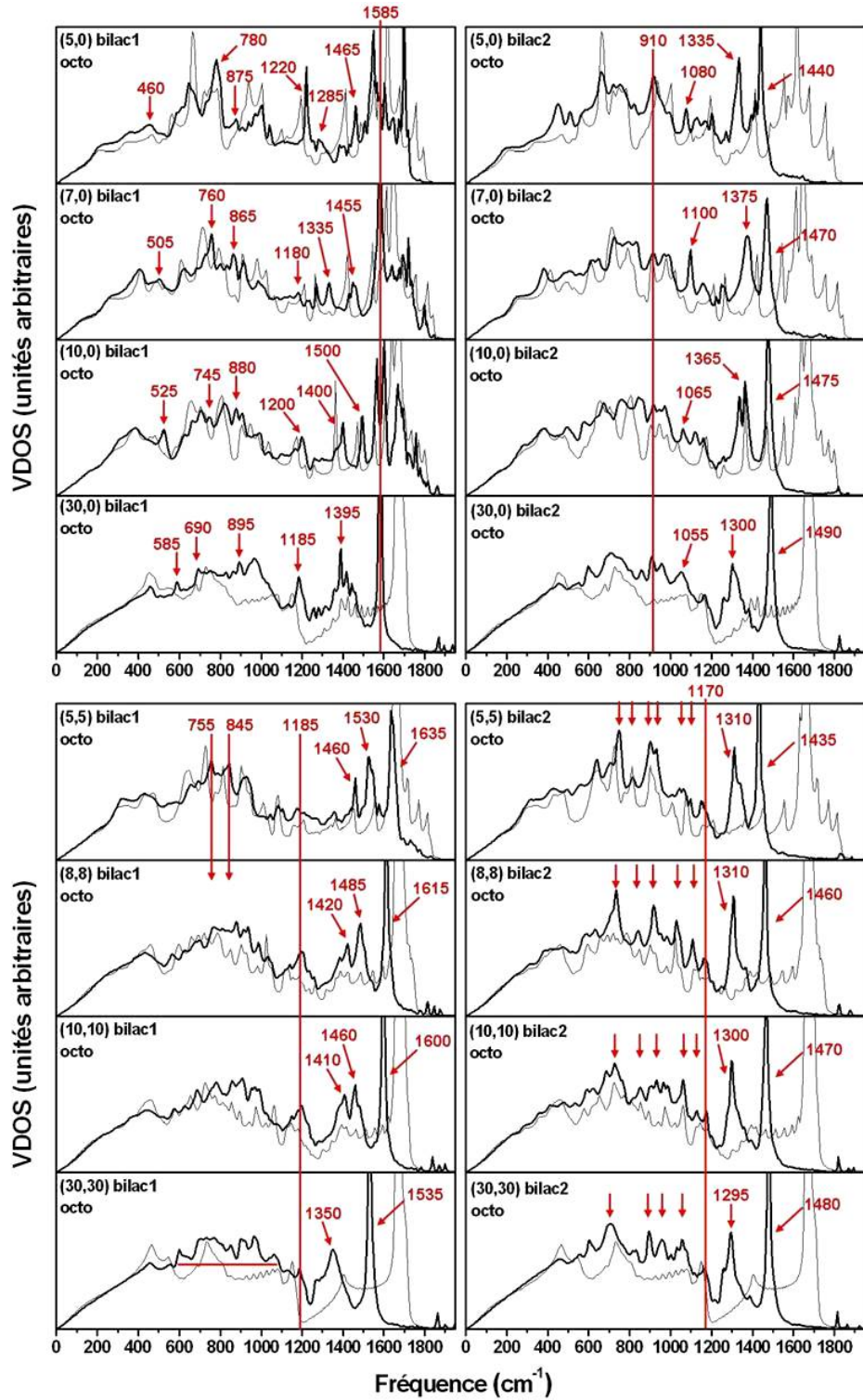


FIG. 4.30: Spectres VDOS sur les sites atomiques octogonaux pour les deux orientations de la bilacune de quatre tubes zigzags et quatre tubes armchairs. Les VDOS en traits fins correspondent aux spectres des tubes parfaits.

simplement la raison de l'apparition de tous les pics aux hautes fréquences pour les tubes *zigzags* bilac1 alors que les autres tubes ne présentent qu'un pic clair et bien défini en guise de fréquence de coupure. Nous avons seulement pu montrer que cet effet était uniquement dû à l'augmentation de la précision de l'optimisation même si l'inspection soignée des structures en cause ne permettait pas de le prévoir.

Les VDOS des sites octogonaux présentent beaucoup plus de pics potentiellement caractéristiques que nous n'avons pu en trouver avec le pentagone. L'octogone semble donc être une signature beaucoup plus sérieuse de la bilacune que le pentagone. En plus des trois pics mis en évidence dans le spectre du tube (30,30) bilac1, c'est toute la partie de la VDOS soulignée dans le graphe qui se soulève entre 600 et 1100 cm^{-1} . Cette tendance ne se poursuit pas jusqu'aux tubes de petits diamètres car il ne reste que deux pics localisés à 755 et 845 cm^{-1} pour le tube (5,5). Cependant, les trois premiers pics cités peuvent être pistés jusqu'au (5,5), avec l'apparition d'un quatrième à partir du (10,10) certainement créé par la division du pic localisé à 1350 cm^{-1} . Nous pouvons retrouver ces trois pics intéressants dans les VDOS des défauts bilac2 avec de grosses différences de fréquences. Un grand nombre de pics ont été marqués sous les 1170 cm^{-1} , démontrant la richesse des sites octogonaux en terme de signatures vibrationnelles. Bien que par souci de clarté nous avons évité de les référencer par leurs fréquences respectives, il n'est pas exclu qu'il y ait une série importante de pics caractéristiques dans cet ensemble. Le même genre de configuration se retrouve dans le cas des tubes *zigzags* bilac2 avec un pic systématique de plus localisé vers 910 cm^{-1} . Enfin, à part pour le tube (30,0), la géométrie bilac1 ne présente plus du tout les mêmes VDOS que précédemment. Néanmoins, même si le dessin n'est pas identique, des pics ressortent bien dans les gammes fréquentielles très proches des autres cas. Beaucoup d'autres pics situés dans les moyennes fréquences ont été mis en évidence. Nous les considérons tous comme signature potentielle du défaut.

Nous reconnaissons qu'il est très difficile de déterminer une signature unique à la bilacune tellement les pics caractéristiques sont nombreux. Nous avons principalement démontré ici qu'il n'est pas possible de souligner une variation systématique des fréquences d'un pic en fonction du rayon des tubes et pour toutes les géométries confondues du défaut. Le meilleur exemple vient du pic situé systématiquement au plus près de la fréquence de coupure de chaque VDOS (1535 cm^{-1} pour le (30,30) bilac1). Il n'est déjà pas reconnaissable dans les spectres des bilac1 dans les *zigzags* mais, même pour les autres géométries, il peut être localisé sur un vaste domaine fréquentiel selon les cas. Ce pic est alors caractéristique non pas du défaut mais plutôt de chacune de ses géométries particulières. Dans les meilleurs cas, on peut décrire les variations des autres pics caractéristiques de manière assez similaire. Sinon, il faut reconnaître l'inconstance flagrante dans la variation fréquentielle de chacun, ce qui complique fortement l'assi-

gnation de ces derniers à une géométrie donnée. Afin de nous aider à expliquer la raison de ces comportements inconstants et donc difficilement prévisibles, remarquons que les spectres du tube (30,30) ne sont pas identiques pour les deux géométries de la bilacune alors que les défauts précédents nous y avaient habitués. Il nous semble évident que tous ces effets sont simplement dus à la taille du défaut qui dépasse largement les 7 Å de bout en bout des pentagones. Nous pensons qu'il est assez étendu que pour ressentir la très faible courbure du tube (30,30) et ainsi fournir des fréquences propres différentes. Ce même argument nous sert aussi à expliquer les variations inconstantes des pics d'un tube à l'autre. Le terme *défaut ponctuel* (*point defect*) semble donc perdre son sens premier lorsqu'il qualifie la bilacune dans les tubes dont on étudie localement les propriétés vibrationnelles.

B.5. La jonction intermoléculaire des tubes (12,0) et (9,0)

Une jonction intermoléculaire liant deux nanotubes de chiralité différente est un système important permettant notamment la connexion entre un tube métallique et un tube semi-conducteur. Depuis 1994, beaucoup d'études théoriques et expérimentales de leurs propriétés optiques, électroniques et de transport ont permis d'avoir indirectement accès à la topologie de leurs structures (voir les références dans l'introduction de [92]). Nous n'avons néanmoins répertorié que deux études expérimentales dont le but était de déterminer les propriétés vibrationnelles des jonctions. La première réalisée par Doorn *et al.* [105] s'est intéressée à leurs signatures vibrationnelles en spectroscopie Raman alors que la seconde menée par Vitali *et al.* [27] a permis de sonder une jonction spécifique en spectroscopie STM-IETS. Nous nous sommes proposés d'étudier un type de jonctions entre un tube (12,0) et un tube (9,0) pour s'assurer que des modes de phonons caractéristiques puissent être mis en évidence dans les spectres VDOS.

Nos résultats sont présentés sur la figure 4.31 où chacun des encarts est nommé d'après les sites atomiques pris en compte dans le calcul. Ces derniers correspondent à ceux déjà étudiés avec notre premier modèle, soit : le pentagone (noté penta), son hexagone adjacent (noté P_hexa), l'heptagone (hepta) et son hexagone adjacent (H_hexa). La figure 3.3 de la page 38 permet de les visualiser. Sur base de la comparaison des VDOS des tubes parfaits et des sites sélectionnés du défaut, on remarque que de nombreux pics sont susceptibles d'être caractéristiques de la jonction. Ce premier constat est rassurant car il permet de soutenir l'idée que les jonctions intermoléculaires peuvent être caractérisées par des modes de phonons. Il n'est pas réellement intéressant de décrire un à un les pics de ces spectres et seules quelques conclusions méritent d'être tirées. Premièrement, nous remarquons que le principal site atomique générateur de pics caractéristiques dans les VDOS est le pentagone. Les pics y possèdent généralement une grande amplitude et il n'y en a pas un qui n'apparaisse pas dans sa VDOS. Notons en particulier la présence de hautes fréquences généralement signature de la présence

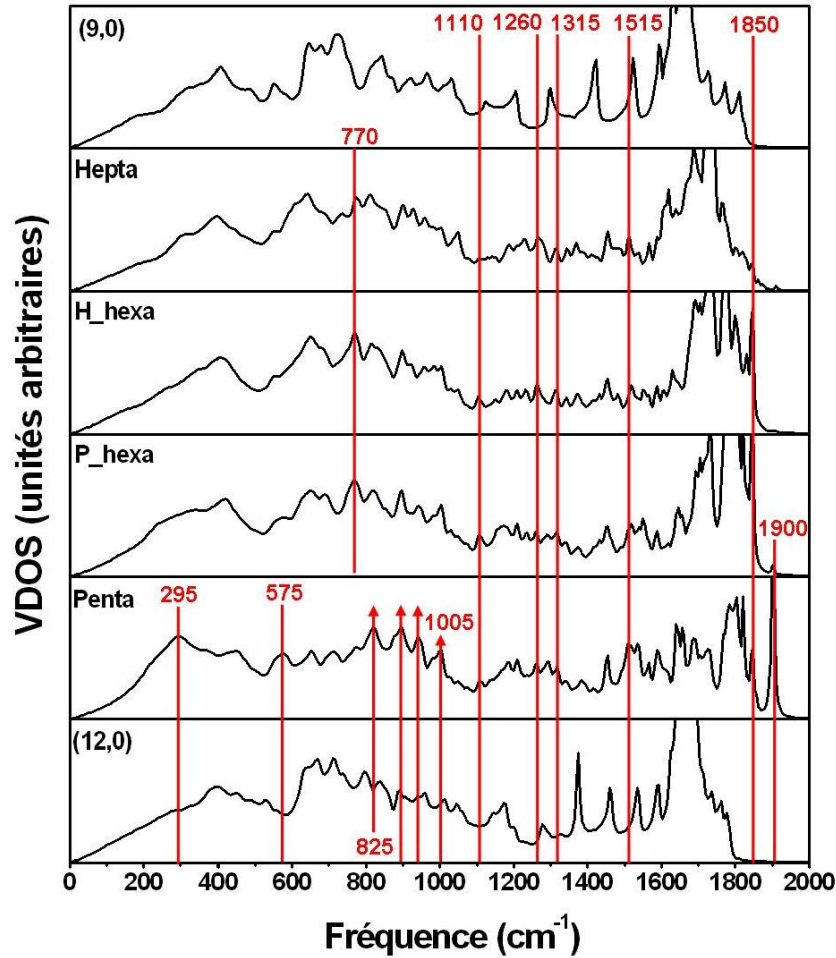


FIG. 4.31: Spectres VDOS des sites pentagonal, heptagonal et hexagonaux de la jonction d'un tube (12,0) avec un tube (9,0). P_hexa et H_hexa correspondent respectivement aux hexagones les plus proches du pentagone (penta) et de l'heptagone (hepta).

d'un pentagone dans le défaut, desquelles on peut sélectionner les pics situés à 1850 et 1900 cm^{-1} . Deuxièmement, contrairement à ce que nous avons observé avec notre première étude, le site heptagonal semble plus réceptif aux modes du défaut puisque la plupart des pics sont visibles dans sa VDOS. Enfin, notons que si les hexagones sont bien la source du mode correspondant au pic à 770 cm^{-1} , comme le suggèrent les amplitudes dans les spectres, il ne sera pas retenu pour caractériser les jonctions. En effet, toutes les jonctions ne présentent pas cet arrangement atomique particulier où deux hexagones sont entourés d'un pentagone et d'un heptagone. Or, le mode de phonon correspondant au pic, s'il est localisé sur les deux hexagones, n'existera pas dans d'autres géométries. Par contre, le pentagone et l'heptagone étant toujours présents dans ce type de connexion entre tubes, il est clair qu'ils forment une source moins faillible de modes caractéristiques lors de la recherche de pics dans les VDOS.

4.4.3 Comparaisons avec une méthode *liaisons fortes*

Dans cette dernière section, nous comparons quelques résultats REBO2 avec une approche *tight-binding* non-orthogonale améliorée par V. Popov. L'amélioration tient dans la définition de la cellule élémentaire des tubes qui ne compte que deux atomes quelque soit la chiralité du tube considéré. C'est la rotation et la translation de ce petit motif le long de la surface qui recrée le tube complet. Il est évident que cette méthode, qui ne s'applique qu'aux tubes parfaits, allège considérablement les calculs des énergies propres électroniques. Les modes de phonons découlant du calcul des constantes de force à partir de l'énergie totale du système (sous l'approximation de Born-Oppenheimer) donnent des résultats très corrects, en moyenne de 10 à 11% supérieurs aux techniques *ab initio*. De plus, les erreurs de ce modèle sont très systématiques et autorisent l'emploi d'un facteur correcteur de 0,9 qui permet de remettre à l'échelle les fréquences propres *tight-binding*. Les résultats deviennent alors très bons par rapport aux approches par les *premiers principes*. Des explications plus détaillées sur la méthode et les comparaisons peuvent être trouvées dans [106] et [107].

Nous avons dans un tout premier temps remarqué que les fréquences propres les plus élevées prédites par le modèle *tight-binding* (TB) dans les tubes étaient localisées plutôt vers les 1800 cm^{-1} . Or, nous avons déjà souligné dans notre étude des tubes parfaits que REBO2 avait tout autant cette tendance à prédire des fréquences propres plus élevées comprises entre 1750 et 1850 cm^{-1} , ce qui donne un point commun important entre les deux modèles. Nous nous sommes ici principalement employés à comparer les deux approches sur base des résultats donnés dans [16], où V. Popov *et al.* réalisent une étude des signatures Raman du tube (7,0) parfait et contenant les trois principaux défauts que nous avons étudiés, à savoir le Stone-Wales, la lacune et la bilacune. Il en ressort que les deux modes Raman actifs du tube parfait, le RBM et le G-mode, voient leurs fréquences changer légèrement en présence des défauts alors que deux nouveaux modes, attribués aux défauts, apparaissent systématiquement. Nous avons repris les valeurs des fréquences Raman pour les noter sur les spectres de la figure 4.32 et ainsi les comparer directement aux pics des VDOS calculées avec REBO2. Dans chaque cas, nous avons bien entendu étudié la même orientation du défaut sur le tube (7,0) que celle présentée dans le papier. Remarquons alors qu'une diagonalisation de la matrice dynamique du tube (7,0) parfait a donné une fréquence RBM de $405,3\text{ cm}^{-1}$ dont le mode de phonon est certainement représenté par le pic à 410 cm^{-1} sur la VDOS (coin inférieur gauche). Le modèle TB prédit lui 401 cm^{-1} , pour une valeur de $414,7\text{ cm}^{-1}$ [106] en utilisant le modèle empirique liant le rayon à la fréquence sur des données expérimentales. REBO2 prédit donc très bien le RBM pour le tube (7,0). On peut continuer la comparaison sur base du tube parfait avec le G-mode qui, prédit à 1544 cm^{-1} avec le modèle TB, apparaît à 1545 cm^{-1} dans la VDOS REBO2. Les résultats sont donc très concluants

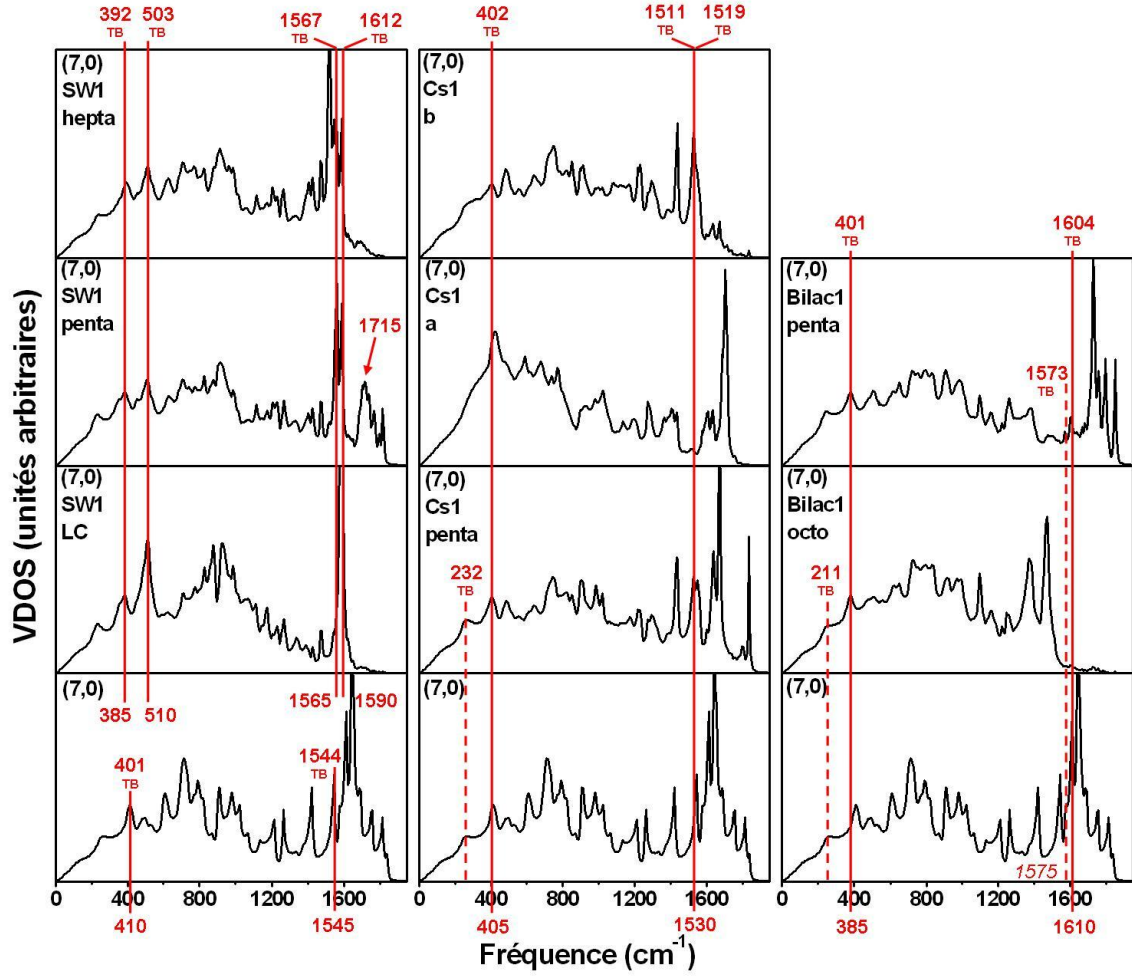


FIG. 4.32: Spectres VDOS des principaux sites atomiques étudiés du Stone-Wales, de la lacune C_s et de la bilacune 5-8-5 dans un tube (7,0). Les pics sélectionnés sont repérés sur l'axe fréquentiel par un trait vertical permettant une comparaison aisée avec la valeur de la fréquence TB notée au sommet de celui-ci.

pour le tube parfait.

La comparaison semble également de bonne qualité pour les défauts dans le tube. La figure 4.32 présente les spectres VDOS de différents sites caractéristiques de chaque défaut, tous ces sites ayant été étudiés dans leurs sections respectives (les notations n'ont bien entendu pas changé). Dans ce qui suit, les pics seront référencés par leur fréquence REBO2 qui précédera directement la fréquence TB reprise entre parenthèses. Commençons donc par les VDOS du Stone-Wales dans lesquels on remarque que le défaut influence le RBM qui glisse vers 385 cm^{-1} (392 cm^{-1}). A sa droite, le pic mis systématiquement en évidence dans les VDOS du Stone-Wales se situe ici vers 510 cm^{-1} (503 cm^{-1}). Cette comparaison permet d'en conclure qu'il est Raman actif. Voici un excellent résultat puisque d'une part, la fréquence REBO2 n'est pas tellement éloignée de la fréquence TB et d'autre part, REBO2 prédit ce pic systématiquement pour tous

les tubes et pour toutes les orientations du défaut que nous avons étudiées. Nous en concluons que le Stone-Wales possède une signature Raman systématique qui dépend du rayon du tube et peut-être de sa chiralité aussi. La suite de la comparaison montre que le G-mode est également perturbé par la présence du défaut car il apparaît assez clairement sur le site pentagonal à 1565 cm^{-1} (1567 cm^{-1}). Le dernier pic localisé à 1590 cm^{-1} (1612 cm^{-1}) n'avait pas été mis en évidence dans notre étude des spectres VDOS du Stone-Wales car il n'est pas systématique et dépend certainement des orientations du défaut sur la structure mais également de la taille du tube. Les spectres VDOS de la lacune Cs1 proposent aussi une comparaison intéressante dans le sens où elle confirme le bon pouvoir prédictif de REBO2. En effet, les fréquences TB repérées dans les VDOS ne sont pas éloignées de plus d'un pourcent et demi des fréquences des pics. Le RBM du défaut est repéré vers 405 cm^{-1} (402 cm^{-1}) alors que le G-mode (1511 cm^{-1}) et le mode associé au défaut¹⁴ (1519 cm^{-1}) sont tellement proches qu'ils apparaissent dans le même pic, vers 1530 cm^{-1} , principalement dans la VDOS du pentagone. Remarquons que le pic du RBM de l'atome a) est certainement compris dans le pic intense localisé vers 425 cm^{-1} . Enfin, nous n'avons pas trouvé de pic correspondant à la fréquence TB de 232 cm^{-1} . Le trait en pointillé tend à mettre en évidence la similitude entre les deux bosses de la VDOS du tube parfait et du site pentagonal situées vers 270 cm^{-1} . Il n'est pas improbable que le pic soit caché par l'amas des fréquences propres voisines possédant de plus grandes amplitudes propres d'oscillation. Il suffit alors d'un fort couplage entre les électrons de la structure et le mode de phonon pourtant invisible dans une VDOS pour qu'il ressorte bien dans un spectre Raman. Finalement, pour la bilacune, la fréquence du RBM est visiblement localisée beaucoup plus bas, vers 385 cm^{-1} alors que le calcul TB ne prédit pas autant de changement (401 cm^{-1}). Tout comme la lacune, la bilacune ne présente pas de pic vers 211 cm^{-1} mis à part la petite bosse du tube parfait situées vers 270 cm^{-1} . Bien que les deux derniers pics situés vers 1610 cm^{-1} (1604 cm^{-1}) et 1575 cm^{-1} (1573 cm^{-1}) n'apparaissent pas franchement dans la VDOS du pentagone, nous pouvons les localiser à des fréquences TB très comparables. A part pour le Stone-Wales, aucun des pics caractéristiques relevés pour la lacune ou la bilacune ne semble être actif en Raman. D'un autre côté, il est intéressant de signaler que le RBM a été clairement identifié dans un spectre STM-IETS d'une jonction intermoléculaire [27], ce qui donne une importance particulière au fait que la fréquence de ce mode dépende de la présence de défauts. Nous n'avons malheureusement pas trouvé de trace systématique du RBM dans nos spectres VDOS, le cas du tube (7,0) étant isolé. Cela ne veut pas dire que son pic n'est pas présent dans les VDOS mais simplement qu'il est, la plupart du temps, absorbé dans les pics des modes voisins.

¹⁴C'est ainsi qu'il est nommé dans [16].

Malgré l'excellente comparaison qui vient d'être réalisée, il nous faut admettre qu'elle n'est pas imparable car comparer des fréquences de modes de phonons sur base de la localisation de pics dans des VDOS reste délicat. Même si les pics apparaissent à la même fréquence que celles de modes Raman, cela n'implique pas que les modes de phonons soient identiques. Or, le but est justement d'arriver à comparer des fréquences de modes de phonons identiques. De plus, l'incertitude avérée des prédictions de REBO2 rend possible des assignations entre pics qui peuvent ne pas correspondre. Malgré cet état de fait, il faut reconnaître que la comparaison est trop systématique pour qu'elle ne soit due qu'au simple hasard.

4.4.4 Résumé

L'étude des propriétés vibrationnelles des tubes parfaits a permis d'estimer la précision avec laquelle REBO2 est capable de prédire les modes de phonons en géométrie tubulaire. Basée sur les écarts maximum observés entre les données expérimentales et les résultats REBO2, une fenêtre d'environ 15% est nécessaire pour assurer une correspondance correcte entre les fréquences. De plus, nous avons également mis en évidence le fait que REBO2 est fort influencé par la courbure des petits tubes et qu'il génère des très hautes fréquences bien au-delà de 1600 cm^{-1} . Cet effet est d'ailleurs reproduit par le modèle TB de V. Popov. A côté de cela, le potentiel respecte bien les dégénérescences des modes de phonons. Nous avons aussi réalisé une comparaison des fréquences du RBM avec des données *ab initio* et expérimentales. Elles nous ont permis de confirmer que ces 15% correspondent bien à l'imprécision maximale du potentiel mais surtout elles ont mis en valeur le fait que les fréquences REBO2 sont systématiquement sous-estimées. Si cet effet se vérifie pour d'autres modes, il suffirait de réaliser une étude *ab initio* de bon niveau pour calibrer les fréquences REBO2 sur tous les tubes pour un mode donné. L'idée pourrait même être transposée aux défauts puisque les pics caractéristiques sont formés de modes de phonons fortement localisés qu'une étude par les *premiers principes* serait capable de reproduire à partir d'une petite cellule contenant peu d'atomes.

Nous avons commencé la caractérisation des propriétés vibrationnelles des défauts par une étude sur le tube (10,10) fermé d'un demi-fullerène. De nombreux pics se répétant régulièrement sur tous les sites atomiques du bord ont été identifiés. Afin de désigner les pics les plus aptes à caractériser les bords de tous les nanotubes, une étude plus systématique peut être menée pour identifier quels sont les pics récurrents parmi tous ceux que nous avons sélectionnés. Intuitivement, on pourrait s'attendre à ce que les modes localisés sur les pentagones soient à l'origine des signatures vibrationnelles des bords puisqu'ils sont l'ingrédient principal de la courbure des fullerènes, mais seuls

des calculs supplémentaires permettraient de confirmer cette idée. Outre ces quelques pics mis en évidence, le résultat principal de cette étude est la localisation des phonons caractéristiques du fullerène sur le bord lui-même et jusqu'à une petite dizaine d'Angström sur le tube.

L'étude du Stone-Wales a commencé par la description des différentes géométries du défaut. Des trois orientations possibles dans un tube chiral quelconque, nous n'en avons retenu que deux (SW1 et SW2) sans pour autant que l'étude ne perde en rigueur. En cours de développement, nous avons découvert que la liaison centrale du défaut SW1 avait tendance à être expulsée vers l'extérieur de la surface au fur et à mesure que le diamètre des tubes diminuait. L'inverse se produisait pour le défaut SW2 puisque la liaison centrale restait enfoncée dans la structure malgré la forte courbure des tubes. La différence entre les énergies des deux orientations était malgré tout légèrement inférieure à l'électronvolt même pour les petits tubes. De l'étude des spectres VDOS des défauts SW1 et SW2 est ressortie une série de pics caractéristiques localisés à 595 et 1030 cm^{-1} pour le tube (30,30). De son côté, le défaut SW2 était également caractérisé par un pic à 1600 cm^{-1} . Nous avons pu montrer que les très hautes fréquences dans les VDOS pouvaient être associées à des modes fortement localisés sur les pentagones et la liaison centrale. Ces pics se reproduisent assez régulièrement que pour être caractéristiques du défaut SW2. Parallèlement, la projection des VDOS dans les trois directions de l'espace a permis de connaître la polarisation des modes correspondant à chacun des pics intéressants. En général, la fréquence à laquelle ils sont localisés varie en fonction du diamètre du tube mais il se peut qu'une loi simple permette de lier les valeurs des fréquences au rayon de chaque tube comme pour le RBM. Dans ce cas, les difficultés à surmonter viennent de la précision avec laquelle un pic peut être localisé dans la VDOS (environ 5 cm^{-1}) et du choix de la fonction analytique utilisée pour ajuster les fréquences du tube. Nous avons également pu remarquer que les modes caractéristiques sont fortement localisés mais que la VDOS reste encore perturbée par la présence du défaut jusqu'à 5 Å de celui-ci. Finalement, nous avons réalisé une comparaison très encourageante et assez inattendue des fréquences des pics caractéristiques du Stone-Wales dans le graphène à des calculs *ab initio*.

Lors de l'étude de la lacune, nous nous sommes principalement focalisés sur l'étude de la reconstruction de symétrie C_s , en laissant de côté la D_{3h} et la sp^3 . Les résultats ne sont cependant pas aussi encourageants que ceux du Stone-Wales. Bien que quelques pics caractéristiques aient été mis en évidence pour les tubes de grands diamètres, il est également ressorti de notre étude combien les modes correspondant à ces fréquences se maintiennent difficilement dans des géométries à forte courbure. Même si des pics communs ont été identifiés pour certaines gammes de diamètres, on a pu remarquer les grosses différences des signatures vibrationnelles entre les géométries Cs1 et Cs2.

Citons tout de même le pic situé à 910 cm^{-1} pour le tube (30,30) qu'on retrouve le plus régulièrement dans les VDOS en général. Nous avons aussi tenté de chercher des pics caractéristiques dans les hautes fréquences et plus spécifiquement sur les sites pentagonaux, les pics situés entre 1720 et 1780 cm^{-1} étant les candidats les plus sérieux. Finalement, il n'est pas ressorti grand chose de notre comparaison avec les résultats trouvés dans la littérature. Les fréquences du tube (7,0) prédites par une approche avec les *premiers principes* ont pu être repérées dans nos VDOS, sans que nous puissions être certains que les modes de l'article correspondent bien aux pics désignés avec notre approche. De plus, les auteurs n'ont étudié que des tubes *zigzags* de diamètres très proches, ce qui réduit considérablement le champ d'application des traces vibrationnelles qu'ils ont relevées puisque REBO2 ne prédit aucun pic systématique pour les basses et moyennes fréquences.

La bilacune était importante à caractériser car elle se forme facilement à partir de deux lacunes isolées selon deux géométries de reconstructions différentes. Nous avons choisi de nous pencher uniquement sur la bilacune dite 5-8-5 car la seconde 555-777 n'est semble-t-il pas la plus stable dans les tubes. Ici encore, seules les deux orientations extrêmes bilac1 et bilac2 du défaut ont été prises en compte. Nous avons découvert que la bilacune bilac1 dans les tubes *zigzags* était très délicate à optimiser car certaines fréquences de phonons ne sont susceptibles d'apparaître que si la précision du calcul de minimisation d'énergie passait sous $1.10^{-8}\text{ eV/atome}$. L'étude des VDOS sur les sites pentagonaux a démontré le fort potentiel de la bilacune à présenter des pics caractéristiques. Nous pouvons retenir spécifiquement les pics à 1185 cm^{-1} et à 1380 cm^{-1} du tube (30,30) bilac1 dont la fréquence peut être suivie sur les VDOS en fonction du rayon et de la chiralité des tubes. Un pic plus constant en fréquence est celui situé vers 1835 cm^{-1} pour le tube (30,30) bilac1. Il peut être localisé entre 1830 cm^{-1} et 1850 cm^{-1} pour les autres géométries. Il caractérise véritablement le pentagone qui est une source certaine de hautes fréquences. Dans le but d'être complet, notons la série de pics spécifiques aux *armchairs* bilac2 dont le pic du (30,30) se situe à 705 cm^{-1} . Les VDOS des sites octogonaux ont montré qu'ils étaient également une source importante de pics potentiellement caractéristiques. Les trois pics les plus marquants sont sans doute ceux situés vers 1185 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} et 1535 cm^{-1} pour le tube (30,30) bilac1. Nous avons remarqué que le dessin global des VDOS se maintient pour toutes les autres géométries du défaut à l'exception de bilacune bilac1 dans les *zigzags*. Cependant, malgré la forme différente de la VDOS à hautes fréquences, les *zigzags* bilac1 peuvent être caractérisés par des pics localisés dans les mêmes gammes de fréquences : vers 1185 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} et 1585 cm^{-1} pour le tube (30,0) bilac1. Lors de notre étude, nous avons pu mettre en évidence des inconstances très marquées des pics de VDOS en VDOS rendant pratiquement impossible l'élaboration d'une loi simple de variation

de la fréquence en fonction du rayon du tube. Nous avons alors émis l'idée que cet effet provenait des distorsions imposées à ce défaut de grande taille lorsqu'il est incorporé dans des tubes de courbure variable. Il en découle que de nombreux pics qui auraient pu être caractéristiques ne sont plus utilisables en tant que trace vibrationnelle de la bilacune mais bien en tant que trace vibrationnelle d'une orientation donnée du défaut sur une certaine gamme de rayons. Nous n'avons pas étudié de tubes chiraux pour la bilacune car aucun pic réellement caractéristique ne demandait de pousser l'étude aussi loin.

Notre étude rapide d'une jonction intermoléculaire a montré qu'il était envisageable de les caractériser par certains modes de phonons principalement localisés sur les sites pentagonaux et, en moindre mesure, sur les sites heptagonaux. Une étude plus complète rassemblant toutes les géométries de connexion possibles entre des tubes de différents diamètres est maintenant nécessaire pour mettre ces modes en évidence au travers de leurs signatures vibrationnelles dans les spectres VDOS.

Nous terminerons ce résumé en rappelant l'excellente comparaison réalisée entre nos spectres VDOS REBO2 et les fréquences de modes Raman actifs calculées avec le modèle en *liaisons fortes* non-orthogonal de V. Popov. Qu'il s'agisse du nanotube (7,0) parfait ou de ce dernier contenant un des trois défauts étudiés précédemment, les différences que nous avons relevées se situent en moyenne vers 2% d'erreur relative. Ce résultat encourageant est complété par la découverte d'un mode actif en Raman parmi nos traces caractéristiques du Stone-Wales. Il correspond à une oscillation radiale de la liaison centrale dont la fréquence est comprise entre 595 cm^{-1} pour les plus gros tubes et 535 cm^{-1} pour les plus petits. Nous avons également relevé que la fiabilité de la méthode de comparaison entre pics et modes de phonons n'était pas totale. Cependant, nous pensons que le fait d'avoir pu faire correspondre tous ces résultats avec un tel systématisme et pour plusieurs systèmes différents ne peut être dû au hasard et tend à confirmer la bonne qualité de prédiction de REBO2.

4.4.5 Conclusions

Dans chacun des défauts que nous avons eu l'occasion d'étudier, nous avons pu remarquer la présence d'un ou plusieurs pentagones. Ils constituent des sites préférentiels où de nombreux modes caractéristiques sont localisés aussi bien à moyennes qu'à hautes fréquences. L'environnement atomique autour du pentagone joue alors un rôle important puisqu'il va lui imposer des contraintes plus ou moins fortes selon certaines directions spécifiques. Il est donc normal d'observer des fréquences de phonons du pentagone différentes en fonction du défaut. La difficulté est alors de découvrir si

une signature vibrationnelle se conserve sur tous les tubes et pour toutes les orientations du défaut. Si tel est le cas, on se retrouve en général confronté à des pics dont la fréquence varie en fonction du diamètre du tube et peut-être de sa chiralité. Il n'est dès lors pas évident d'affirmer qu'une loi simple puisse rendre compte de la variation de la fréquence. Ce type de données est pourtant un complément intéressant pour référencer une série de pics caractéristiques sans devoir donner la fréquence particulière d'un tube au hasard, comme nous avons dû le faire au cours de nos discussions. Dans ce but, une étude plus détaillée sur une population beaucoup plus importante de tubes complèterait idéalement notre travail. Mais pour cela, quelques données expérimentales sont essentielles afin de sélectionner les pics réellement caractéristiques qui méritent une attention particulière. Les autres études théoriques ne sont alors plus d'un grand secours puisque REBO2 peut maintenant être considéré comme un potentiel sérieux de calcul de modes de phonons que seules les données expérimentales pourraient valider. Pour étayer cette affirmation, remarquons les différences entre les résultats théoriques des articles [16] et [14] qui pourtant étudient exactement les mêmes systèmes, à savoir la lacune de symétrie C_s dans le tube (7,0).

Nous avons pu découvrir qu'il n'y a pas que les pentagones qui génèrent des modes de phonons localisés et potentiellement caractéristiques. Selon le défaut, certains sites atomiques ressortent particulièrement, bien souvent par leur position centrale dans ce dernier. Le meilleur exemple à donner est le cas de la liaison centrale du Stone-Wales. L'octogone de la bilacune en est un second qui nous a démontré à quel point certains sites atomiques sont susceptibles de proposer des pics caractéristiques du défaut dans leurs spectres VDOS. Le but de notre travail était de les trier en fonction de la pertinence avec laquelle ils soulignent la présence d'un défaut particulier. Or, si tous les pics sont pris en compte, c'est-à-dire même ceux qui ne caractérisent qu'une gamme restreinte d'orientation du défaut dans certains tubes, on peut s'inquiéter de voir apparaître des chevauchements entre les fréquences caractéristiques de différents défauts. Cela rend plus délicate l'assignation des pics à tel ou tel défaut à partir de spectres expérimentaux ou théoriques. Pour ce faire, il est important de répertorier les VDOS des sites importants de tous les défauts ponctuels possibles dans tous les tubes. Nous avons déjà étudié le Stone-Wales, la lacune C_s et la bilacune 5-8-5. Reste à réaliser une étude détaillée des lacunes D_{3h} et sp^3 , de la bilacune 555-777 et également du défaut dit *add-atom* (atome en surface avec plusieurs positions atomiques possibles), ce qui permettrait *in fine* de proposer un catalogue complet des traces vibrationnelles des défauts susceptibles d'apparaître dans les tubes, pour à terme aider à l'assignation de pics expérimentaux.

Conclusions générales et perspectives

Le but de cette thèse était d'étudier les signatures vibrationnelles des défauts dans les nanotubes de carbone. Pour ce faire, nous nous sommes servis d'une méthode de tridiagonalisation de la matrice dynamique couplée à une résolution en fraction continue afin de calculer les densités locales d'états vibrationnels. Ce type de résolution demande des systèmes très grands que seuls des potentiels simples sont susceptibles de traiter, que ce soit pour l'optimisation ou bien pour le calcul des tenseurs de constantes de force. Notre approche nous a permis d'étudier systématiquement plusieurs défauts orientés différemment sur une large gamme de nanotubes, petits ou grands, chiraux ou pas.

Dans un premier temps, nous avons basé le calcul de la matrice dynamique des systèmes graphitiques sur un ensemble de constantes de force empiriques définies dans le but de décrire le plus justement possible les propriétés physiques du graphène. Bien que leur utilisation en géométrie tubulaire soit peu réaliste, elle offre la possibilité d'étudier des systèmes très variés (tubes parfaits, avec défauts, tubes haeckelites, jonction intermoléculaire) avec une adaptabilité totale de la méthode. Ainsi, le même programme peut être utilisé pour tous les systèmes cylindriques, offrant le calcul d'une densité d'états en quelques secondes. La faiblesse de la méthode vient pourtant des résultats très quantitatifs qui ressortent de ces calculs purement empiriques. Même si une optimisation préalable des systèmes permet de diriger correctement (au sens du potentiel) les interactions atomiques dans l'espace, les amplitudes de celles-ci sont systématiquement celles d'atomes de carbone séparés par $1,42 \text{ \AA}$. En un mot, les angles sont respectés mais pas les distances. Cette approche rapide et très adaptative nous a donc permis de réaliser une première étude des défauts. Nous avons pu nous rendre compte quels étaient les sites atomiques importants de chaque défaut et souligner la présence de quelques pics caractéristiques dans les spectres de densité. Le gros point faible de la méthode était la très relative fiabilité de la localisation des pics dû au modèle simple utilisé.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu rendre notre approche consistante afin de parvenir à une description plus réaliste des systèmes physiques étudiés. Notre idée était de conserver une grande rapidité de calcul tout en corrigeant les amplitudes des interactions entre les atomes. Pour ce faire, il nous fallait recourir à un potentiel simple

offrant des prédictions réalistes pour les systèmes carbonés. Nous avons opté pour la version améliorée du potentiel REBO qui nous a alors servi à réaliser les calculs d'optimisation des structures et de leurs constantes de force. Une trentaine de minutes était nécessaire pour traiter un système de taille moyenne sur un ordinateur conventionnel. Des systèmes plus gros comme les nanotubes (30,30) et (11,10) ont également pu être traités systématiquement, allongeant de quelques heures la durée des calculs. Le point d'ombre de cette approche par rapport à la précédente n'est pas le temps de calcul qui reste tout à fait raisonnable mais bien la perte d'adaptativité inhérente au calcul des constantes de force et à la nécessité de les assigner correctement aux liaisons. Par exemple, une étude des haeckelites nous aurait demandé une approche individualisée différente de celle pour les nanotubes contenant des défauts.

Nous nous sommes alors intéressés aux nanorubans de carbone tout en restant focalisés sur le calcul des spectres de densité d'états qui constituent le squelette de notre thèse. L'intérêt premier était de pouvoir tester REBO2 et d'en valider les calculs de phonons dans les structures carbonées planes et hybridées en sp^2 , intermédiaires entre le graphène et les nanotubes. Nous avons basé nos comparaisons sur des calculs *ab initio* par rapport auxquels notre modèle offre un écart de l'ordre de 10 % au maximum. Notre technique d'étude des propriétés vibrationnelles de ces rubans permet d'arriver à des conclusions très similaires aux résultats proposés dans la littérature, mais en utilisant une nouvelle approche basée sur la comparaison des VDOS.

Nous nous sommes ensuite penchés sur la caractérisation des phonons dans les nanotubes de carbone. Pour les nanotubes parfaits, une correspondance de maximum 15% fut mise en évidence entre les fréquences du *radial breathing mode* (RBM) calculées avec REBO2 d'une part et les résultats théoriques et les mesures expérimentales d'autre part. Egalement, une approche DFT (page 96) et une approche *tight-binding* (page 116) ont chacune donné d'excellentes comparaisons avec les spectres VDOS REBO2 du Stone-Wales dans le graphène et des trois défauts dans le tube (7,0). Nous avons bien sûr insisté sur les risques d'erreurs inhérentes à ce type de comparaisons entre modes de phonons et spectres VDOS. Cependant, l'existence systématique de pics REBO2 correspondant aux fréquences de phonons des autres approches laisse présager que le potentiel REBO2 fournit des résultats de bonne qualité. La correspondance relative du RBM dans les tubes parfaits semble donc dénoter avec les bonnes comparaisons réalisées pour les défauts. Il est en effet possible que REBO2 prédise plus efficacement les modes localisés caractéristiques des défauts que les modes de phonons distribués sur toute la structure qu'on retrouve dans les tubes parfaits. Une étude axée sur la caractérisation systématique des modes de phonons des tubes parfaits serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse. Enfin, de la comparaison avec le modèle *tight-binding* cité plus haut, nous avons pu déduire la présence d'un mode Raman actif dans les pics caractéristiques

sélectionnés pour le défaut Stone-Wales. Nous insistons particulièrement sur ce résultat, non pas pour souligner la bonne comparaison des deux modèles, mais plutôt pour illustrer la manière dont notre méthode permet d'extrapoler les propriétés vibrationnelles d'un tube à tous les tubes. Le schéma de détection de modes de défauts actifs ayant bien fonctionné avec le défaut Stone-Wales et la spectroscopie Raman, il nous autorise à espérer des résultats de qualité similaire avec la spectroscopie IETS et pour d'autres défauts.

Notre travail a permis de montrer que le potentiel REBO2 était une base cohérente pour l'étude des propriétés vibrationnelles des nanotubes. Les résultats tirés de notre approche méritent de ce fait d'être sérieusement comparés à des données expérimentales pour en cerner leurs points forts et leurs faiblesses. Nous avons repéré un effet important susceptible de limiter la précision de notre méthode indépendamment du potentiel choisi. Il vient de la représentation des modes et des fréquences de vibrations à partir de spectres VDOS. Malgré notre approche locale, il peut arriver que certains modes caractéristiques n'apparaissent pas sous forme de pics bien définis, quel que soit le site atomique sélectionné. Le cas du RBM en est un bon exemple puisqu'il n'est pas systématiquement détecté dans les spectres des tubes bien qu'il corresponde à un mode résonnant en spectroscopies IETS et Raman. Une solution serait de réduire la largeur des pics pour permettre une meilleure représentation et ainsi limiter les recouvrements entre eux. Mais, comme la définition de la densité d'états le laisse supposer, la difficulté sera alors de parvenir à comparer des forêts de pics entre elles. L'information ne sera donc pas plus facile à traiter de cette manière. Il est en effet plus évident de comparer des pics francs et bien dessinés que des traits fins. Cet état de fait est illustré par la figure 2.1 de la page 30 mais également par la comparaison de la figure 4.7 (encart Gr et W&R) de la page 77 et la figure 4.8 de la page 79.

Au fur et à mesure de l'avancement des recherches, des éléments de réponse étaient apportés à la question soulevée dans l'introduction, à savoir : est-ce que la mesure de modes de phonons sera de meilleure qualité que des mesures d'états électroniques pour l'étude de défauts ? La mise en évidence de nombreux pics caractéristiques, systématiques pour certains, est un premier pas vers l'utilisation de spectroscopies inélastiques pour la détection de défauts. De plus, la découverte très encourageante d'un mode Raman parmi les pics sélectionnés permet d'affirmer qu'*a priori* il est possible d'identifier des modes actifs en spectroscopie IETS et Raman à partir des spectres VDOS des défauts. Malgré ces constats intéressants, la réponse à la question est loin d'être complète puisqu'il ne faut pas omettre de tenir compte des limites d'utilisation de chaque spectroscopie. Par exemple, la spectroscopie Raman n'est pas assez locale que pour permettre de situer précisément la position du défaut et en plus, des règles de sélection limitent les modes observables. Les techniques de type STM bien que plus locales sont

aussi limitées par certains aspects. La spectroscopie IETS est également sujette à des règles de sélection et nécessite d'opérer à des températures extrêmement faibles, ce qui la rend complexe à utiliser. L'approche plus directe par imagerie STM subit la forte délocalisation des états électroniques autour du défaut (connu dans le graphite depuis 1989 [108]) et propose des cartes difficiles à analyser de par les effets électroniques et de convolution. Enfin, la technique STS est sans doute bien adaptée pour repérer des états électroniques localisés sur les défauts, notamment pour les pentagones et heptagones, mais il n'est pas sûr qu'elle permettra de distinguer les défauts entre eux. La question sur la qualité des spectroscopies reste bien entendu ouverte et seuls des résultats expérimentaux pourront confirmer ou infirmer la pertinence des éléments de réponse déduits des modèles théoriques.

Nous concluons notre travail en donnant quelques pistes de développements ultérieurs à réaliser avec le potentiel REBO2. Dans un premier temps, il serait intéressant de compléter notre étude des défauts ponctuels dans les tubes en considérant l'*adatome* et les reconstructions moins probables de la lacune et de la bilacune pour plusieurs positions atomiques, dans le but de proposer un atlas complet des signatures des défauts. Les jonctions intermoléculaires restent aussi des systèmes particuliers intéressants qui mériteraient d'être étudiés. Nous pouvons imaginer ensuite de caractériser les propriétés vibrationnelles de l'oxygène en tant qu'impureté dans les nanotubes de carbone. Il suffit pour cela d'inclure dans le potentiel REBO2 le module complémentaire définissant les interactions carbone-oxygène [109]. D'autres modules seront peut-être proposés dans un avenir proche pour compléter la gamme d'interactions et permettre l'étude d'autres types d'impuretés comme l'azote ou le bore. Enfin, les capacités de calcul efficaces du potentiel REBO2 permettraient de réaliser l'étude de plus gros systèmes comme par exemple des nanotubes multi-parois, des nanotubes contenant des fullerènes ou encore des fagots de nanotubes. Pour ce faire, il faudrait ajouter une interaction à longue portée dans le potentiel REBO2, comme il a déjà été fait avec REBO [110] (devenu alors AIREBO), mais en utilisant une approche plus récente qui propose un terme de Lennard-Jones permettant aux interactions de type van der Waals de s'adapter à l'environnement chimique [111]. Notre approche serait alors prête à être utilisée pour étudier les propriétés vibrationnelles de ces gros systèmes. Des comparaisons à des données expérimentales pourraient même être réalisées assez rapidement, que ce soit pour les tubes à doubles parois [112], les fullerènes dans les nanotubes [113,114] et les fagots de nanotubes composés de nanotubes de différents diamètres et chiralités [115]. Citons d'ailleurs la diffusion inélastique de neutrons comme technique particulièrement adaptée pour la mesure de la VDOS des tubes en fagots [116]. Cette confrontation du potentiel avec l'expérience serait le point d'orgue de l'étude des propriétés vibrationnelles des nanotubes avec REBO2.

La science de la simulation numérique est un domaine en constante évolution. Déjà quelques améliorations du potentiel REBO2 sont proposées [117] au point que sa succession semble se profiler doucement à l'horizon [118]. Or, la qualité d'un potentiel semi-empirique vient de sa capacité à calculer avec une précision relativement acceptable l'énergie de systèmes pour un temps de calcul dérisoire en comparaison à la taille du système. La difficulté est de rester concurrentiel face à des techniques semi-quantiques comme la méthode des *liaisons fortes* qui propose une meilleure précision pour un temps de calcul beaucoup plus important. La relève ne sera donc assurée que par des potentiels suffisamment compétitifs.

Annexe

L'intérêt de cette annexe est de proposer un développement succinct des termes de l'expression générale du potentiel REBO2, dans le but de souligner les différences avec la définition d'un potentiel de paires. Nos explications peuvent être complétées et affinées en consultant l'article de D.W. Brenner *et al.* [71].

L'expression (4.1) écrite dans le corps du manuscrit présente la forme analytique générale du potentiel :

$$V = \sum_i \sum_{j>i} f_c(r_{ij}) [V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})], \quad (1)$$

où les termes répulsifs et attractifs, V^R et V^A , sont écrits sous la forme simple suivante :

$$V^R(r) = (1 + Q/r) A e^{-\alpha r}, \quad (2)$$

$$V^A(r) = \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r}. \quad (3)$$

$Q, A, \alpha, B_n, \beta_n$ sont des paramètres ajustés sur des données expérimentales de longueurs de liaisons carbone-carbone à l'équilibre, d'énergies de formation et de constantes de force de plusieurs systèmes carbonés dont le graphite et le diamant¹. Le facteur $f_c(r)$ de l'expression générale (1) est une fonction de coupure qui passe de l'unité à zéro en fonction de la distance entre les carbones qui interagissent. La décroissance, de type cosinusoidale, se marque pour des distances interatomiques comprises entre 1,7 et 2,0 Å. Le facteur qui va nous intéresser plus particulièrement ici est le terme b_{ij} qui sert à moduler les interactions en fonction de l'environnement local de la liaison $i - j$ considérée. Nous l'avons déjà introduit sous le nom de *bond order* que nous traduirons par *l'ordre de la liaison* dans la suite du développement. b_{ij} est en fait construit à partir d'une somme de plusieurs termes :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi}. \quad (4)$$

¹La procédure utilisée pour l'ajustement est décrite à la page 787 de l'article de Brenner.

Notons que les fonctions définies ci-dessus sont toutes ajustées sur des valeurs discrètes venant des différentes propriétés du carbone qu'il soit organisé sous forme moléculaire ou bien sous une de ces diverses formes solides². Les deux premiers termes moyennés de l'expression (4) servent à corriger l'ordre de la liaison en modélisant plus correctement les énergies des liaisons moléculaires. Pour ce faire, il est essentiel de considérer les positions des atomes voisins à la liaison $i - j$. Le terme $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ fait apparaître clairement ces contributions :

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-1/2}. \quad (5)$$

En effet, au-delà de toutes les nouvelles fonctions présentées dans cette dernière expression, il convient de souligner l'importance de la somme sur les atomes k , différents des atomes i et j de la liaison mais voisins de i en raison de la présence de la fonction de coupure f_c . Il est donc bien question ici d'inclure l'environnement des atomes i et j , principalement par le biais de la fonction $G(\cos(\theta_{ijk}))$. Cette dernière joue un rôle important car elle modifie l'ordre de la liaison en fonction des angles entre les atomes i , j , k . Certains termes correctifs peuvent encore lui être apportés selon l'environnement de la liaison, mais ils ne sont pas développés ici pour éviter d'alourdir la description³. Notons que les facteurs λ_{ijk} et P_{ij} dans l'expression (5) sont identiquement nuls pour des molécules uniquement constituées de carbone.

Finalement, le dernier terme de l'équation (5), b_{ij}^π , est constitué d'une somme de deux fonctions notées π_{ij}^{RC} et b_{ij}^{DH} . π_{ij}^{RC} représente l'influence que peuvent avoir certains groupements atomiques mais aussi la présence de liaisons π sur l'ordre de la liaison. Pour une longueur de liaison ne dépassant pas 1,7 Å, π_{ij}^{RC} ne peut prendre que certaines valeurs discrètes dépendant principalement du nombre d'atomes dans l'environnement des atomes i et j . D'un autre côté, si la distance entre les deux atomes dépasse 1,7 Å, il convient de réaliser un *spline tricubique* qui permet de calculer les valeurs intermédiaires aux valeurs discrètes précédemment citées. La fonction b_{ij}^{DH} dépend, pour sa part, de la valeur de l'angle dièdre entre les carbones d'une double liaison, son but étant de mettre un frein à la possible torsion des doubles liaisons. Etant donné que la retranscription des diverses expressions ne ferait qu'alourdir inutilement notre description sans y apporter d'information intéressante supplémentaire, nous resterons donc à un niveau purement descriptif de cette partie du potentiel⁴.

Dans le même article est présenté une extension du potentiel qui permet d'inclure les interactions carbone-hydrogène et hydrogène-hydrogène. Les fonctions utilisées sont

²Les détails de la méthode peuvent être consultés à la page 789 de l'article de Brenner.

³Ils peuvent être consultés à la page 791 de l'article de Brenner.

⁴Ces fonctions sont développées en détail aux pages 792 et 793 de l'article de Brenner.

sensiblement les mêmes que celles décrites plus haut mais puisqu'elles sont ajustées sur des données expérimentales spécifiques, il est évident que la paramétrisation est différente.

Remarquons pour conclure que, d'après sa définition générale, REBO2 n'est pas un potentiel de paires. Il peut néanmoins s'en rapprocher très fortement lorsque les atomes voisins des liaisons prises en compte n'ont pas d'effets importants sur les termes d'ordre de la liaison.

Bibliographie

- [1] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima, "Direct evidence for atomic defects in graphene layers", *Nature* **430**, 870-873 (2004).
- [2] P.J.F. Harris, Z. Liu, and K. Suenaga, "Imaging the atomic structure of activated carbon", *J. Phys. : Condens. Matter* **20**, 362201 (2008).
- [3] H. Zhu, K. Suenaga, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, "Atom-Resolved Imaging of Carbon Hexagons of Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. C* **112**, 11098-11101 (2008).
- [4] A. Grüneis, R. Saito, T. Kimura, L.C. Cancado, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, "Determination of two-dimensional phonon dispersion relation of graphite by Raman spectroscopy", *Phys. Rev. B* **65**, 155405 (2002).
- [5] R. Nicklow, N. Wakabayashi, and H.G. Smith, "Lattice dynamics of pyrolytic graphite", *Phys. Rev. B* **5**, 4951 (1972).
- [6] C. Oshima, T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, and Y. Sumiyoshi, "Surface phonon-dispersion curves of graphite(0001) over the entire energy region", *Solid State Commun.* **65**, 1601 (1988).
- [7] S. Siebentritt, R. Pues, K.-H. Rieder, and A.M. Shikin, "Surface phonon dispersion in graphite and in a lanthanum graphite intercalation compound", *Phys. Rev. B* **55**, 7927 (1997).
- [8] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, and S.A. Solin, "Optical probes of the lattice dynamics of graphite", *Mater. Sci. Engng.* **31**, 157 (1977).
- [9] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, "Phonon Dispersion in Graphite", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004).
- [10] N. Chakrapani, S. Curran, B.Q. Wei, P.M. Ajayan, A. Carrillo, and R.S. Kane, "Spectral fingerprinting of structural defects in plasma-treated carbon nanotubes", *J. Mater. Res.* **18**, 2515-2521 (2003).
- [11] A.G. Souza, A. Jorio, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, and M.S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes", *Nanotechnology* **14**, 1130-1139 (2003).

- [12] A.C. Dillon, P.A. Parilla, J.L. Alleman, T. Gennett, K.M. Jones, M.J. Heben, "Systematic inclusion of defects in pure carbon single-wall nanotubes and their effect on the Raman D-band", *Chem. Phys. Lett.* **401**, 522-528 (2005).
- [13] S.K. Doorn, M.J. O'Connell, L.X. Zheng, Y.T. Zhu, S.M. Huang, J. Liu, "Raman spectral imaging of a carbon nanotube intramolecular junction", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016802 (2005).
- [14] H.Y. He and B.C. Pan, "Characteristic vibrational modes of a single vacancy in a zigzag carbon nanotube", *Phys. Rev. B* **77**, 073410 (2008).
- [15] S. Malola, H. Häkkinen, and P. Koskinen, "Raman spectra of single-walled carbon nanotubes with vacancies", *Phys. Rev. B* **77**, 155412 (2008).
- [16] V.N. Popov and Ph. Lambin, "Theoretical resonant Raman spectra of nanotube (7,0) with point defects", *soumis*.
- [17] H. Amara, S. Latil, V. Meunier, Ph. Lambin, and J.-C. Charlier, "Scanning tunneling microscopy fingerprints of point defects in graphene : a theoretical prediction", *Phys. Rev. B* **76**, 115423 (2007).
- [18] V. Meunier and Ph. Lambin, "Tight-binding computation of the STM image of carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5588 (1998).
- [19] V. Meunier, P. Senet, and Ph. Lambin, "Scanning tunneling spectroscopy signature of finite-size and connected nanotubes : a tight-binding study", *Phys. Rev. B* **60**, 7792-7795 (1999).
- [20] M. Ishigami, H.J. Choi, S. Aloni, S.G. Louie, M.L. Cohen, and A. Zettl, "Identifying defects in nanoscale materials", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196803 (2004).
- [21] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho, "Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy", *Science* **280**, 1732-1735 (1998).
- [22] B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho, "Localization of inelastic tunneling and the determination of atomic-scale structure with chemical specificity", *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1724-1727 (1999).
- [23] K. Stokbro, B.Y.-K. Hu, C. Thirstrup, and X.C. Xie, "First-principles theory of inelastic currents in a scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. B* **58**, 8038-8041 (1998).
- [24] N. Lorente, M. Persson, L.J. Lauhon, and W. Ho, "Symmetry selection rules for vibrationally inelastic tunneling", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2593-2596 (2001).
- [25] K. Makoshi and N. Mingo, "Theory of inelastic tunneling spectroscopy", *Surf. Science* **34**, 502-503 (2002).
- [26] B.N.J. Persson and A. Baratoff, "Inelastic electron tunneling from a metal tip : the contribution from resonant processes", *Phys. Rev. Lett.* **59**, 339-342 (1987).

- [27] L. Vitali, M. Burghard, M.A. Schneider, L. Liu, S.Y. Wu, C.S. Jayanthi, and K. Kern, "Phonon spectromicroscopy of carbon nanostructures with atomic resolution", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136103 (2004).
- [28] L. Vitali, M.A. Shneider, K. Kern, L. Wirtz, and A. Rubio, "Phonon and plasmon excitation in inelastic electron tunneling spectroscopy of graphite", *Phys. Rev. B* **69**, 121414(R) (2004).
- [29] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **354**, 56 (1991).
- [30] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte", *Zurn. Fisic. Chim.* **26**, 88-95 (1952).
- [31] M. Monthieux and V.L. Kuznetsova, "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?", *Carbon* **44**, 1621-1623 (2006).
- [32] J.-F. Colomer and G. Van Tendeloo, "Electron diffraction and microscopy of single-walled carbon nanotube bundles", *Electron microscopy of nanotubes* / edited by Z.L. Wang and C. Hui, Kluwer Academic Publishers, 45-72 (2003).
- [33] J. Tersoff and R.S. Ruoff, "Structural properties of a carbon-nanotube crystal", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 676-679 (1994).
- [34] T. Dulrkop, S. A. Getty, Enrique Cobas, and M. S. Fuhrer, "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes", *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [35] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂", *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206-209 (2008).
- [36] A. Akturk and N. Goldsman, "Electron transport and full-band electron-phonon interactions in graphene", *J. Appl. Phys.* **103**, 053702 (2008).
- [37] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, "Carbon nanotubes - the route toward applications", *Science* **297**, 787-792 (2002).
- [38] Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, and P. Sheng, "Superconductivity in 4 Angstrom single-walled carbon nanotubes", *Science* **292**, 2462-2465 (2001).
- [39] M. Kociak, A.Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I.I. Khodos, Yu.B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat, "Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416-2419 (2001).
- [40] M. Sammalkorpi, A. Krashennnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski, "Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects", *Phys. Rev. B* **70**, 245416 (2004).

- [41] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, and L. Zuppiroli, "Mechanical properties of carbon nanotubes", *Appl. Phys. A* **69**, 255-260 (1999).
- [42] J. Hone, "Carbon nanotubes : thermal properties", *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 603-601 (2004).
- [43] J. Che, T. Cagin, and W. A. Goddard, "Thermal conductivity of carbon nanotubes", *Nanotechnology* **11**, 65-69 (2000)
- [44] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomànek, "Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4613-4616 (2000).
- [45] C.J.H. Wort, C.G. Sweeney, M.A. Cooper, G.A. Scarbrook, and R.S. Sussmann, "Thermal-properties of bulk polycrystalline CVD diamond", *Diam. Relat. Mater.* **3**, 1158-1167 (1994).
- [46] F. D'Souza, R. Chitta, A.S.D. Sandanayaka, N.K. Subbaiyan, L. D'Souza, Y. Araki, and O. Ito, "Supramolecular carbon nanotube-fullerene donor-acceptor hybrids for photoinduced electron transfer", *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15865-15871 (2007).
- [47] Z. Guo, F. Du, D. Ren, Y. Chen, J. Zheng, Z. Liu, and J. Tian, "Covalently porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes : a novel photoactive and optical limiting donor-acceptor nanohybrid", *J. Mater. Chem.* **16**, 3021-3030 (2006).
- [48] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, "Peculiar localized state at zigzag graphite edge", *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [49] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, "Edge state in graphene ribbons : nanometer size effect and edge shape dependence", *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [50] D. Jiang, B.G. Sumpter, and S. Dai, "Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbon's zigzag edge", *J. Chem. Phys.* **126**, 134701 (2007).
- [51] D. Gunlycke, J. Li, J.W. Mintmire, and C.T. White, "Altering low-bias transport in zigzag-edge graphene nanostrips with edge chemistry", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112108 (2007).
- [52] D. Gunlycke, D.A. Areshkin, J. Li, J.W. Mintmire, and C.T. White, "Graphene nanostrip digital memory device", *Nano Lett.* **7**, 3608-3611 (2007).
- [53] L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, L.P. Biro, "Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography", *Nat. Nanotechnol.* **3**, 397-401 (2008).
- [54] D. Gunlycke, H.M. Lawler, and C.T. White, "Lattice vibrations in single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **77**, 014303 (2008).

-
- [55] R. Haydock, V. Heine, and M.J. Kelly, "Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands : II", *J. Phys. C : Solid State Phys.* **8**, 2591-2605 (1975).
- [56] C. Benoit, E. Royer, and G. Poussigue, "The spectral moments method", *J. Phys. : Condens. Matter* **4**, 3125-3152 (1992).
- [57] Q. Ding, Q. Jiang, Z. Jin, and D. Tian, "Vibrational spectrum of carbon nanotubes", *Fuller. Sci. Technol.* **4**, 31-42 (1996).
- [58] O. Deckers, "Propriétés vibrationnelles de défauts dans les nanotubes de carbone", Mémoire de Licence, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Faculté des Sciences, novembre 2004.
- [59] R. Al-Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, "Phonon modes in carbon nanotubules", *Chem. Phys. Lett.* **209**, 77-82 (1993).
- [60] R. Al-Jishi, and G. Dresselhaus, "Lattice-dynamical model for graphite", *Phys. Rev. B* **26**, 4514-4522 (1982).
- [61] D.W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films", *Phys. Rev. B* **42**, 9458-9471 (1990).
- [62] J. Tersoff, "Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879-2882 (1988).
- [63] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Phys. Rev. B* **37**, 6991-7000 (1988).
- [64] J. Tersoff, "New empirical model for the structural properties of silicon", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632-635 (1986).
- [65] V. Meunier, "Les nanotubes de carbone : propriétés électroniques et structurales des jonctions et simulation d'images et de spectres STM", Chapitre 3, Dissertation doctorale, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Faculté des Sciences, 1999.
- [66] A.J. Stone and D.J. Wales, "Theoretical-studies of icosahedral C₆₀ and some related species", *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501-503 (1986)
- [67] P.A. Thrower, "The study of defects in graphite by transmission electron microscopy", *Chem. Phys. Carbon* **5**, 217-319 (1969).
- [68] Ph. Lambin, and L.P. Biró, "Structural properties of Haeckelite nanotubes", *New J. Phys.* **5**, 141.1-141.14 (2003).
- [69] X. Rocquefelte, G.-M. Rignanese, V. Meunier, H. Terrones, M. Terrones, and J.-C. Charlier, "How to identify Haeckelite structures : A theoretical study of their electronic and vibrational properties", *Nano Lett.* **4**, 805-810 (2004).

- [70] M. Vandescuren, H. Amara, R. Langlet, and Ph. Lambin, "Characterization of single-walled carbon nanotubes containing defects from their local vibrational densities of states", *Carbon* **45**, 349-356 (2007).
- [71] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, and S.B. Sinnott, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons", *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 783-802 (2002).
- [72] G.C. Abell, "Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding", *Phys. Rev. B* **31**, 6184-6196 (1985).
- [73] O.A. Shenderova, V. Zhirnov, and D.W. Brenner, "Carbon Nanostructures", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **27**, 227 (2002).
- [74] M. Abramowitz and I.A. Stegun, "Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables", Numerical analysis p884, New York : Dover Publications, 1972.
- [75] T. Yamamoto, K. Watanabe, and K. Mii, "Empirical-potential study of phonon transport in graphitic ribbons", *Phys. Rev. B* **70**, 245402 (2004).
- [76] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan., " First-principles computation of material properties : the ABINIT software project", *Comp. Mater. Sci.* **25**, 478-492 (2002).
- [77] [http ://www.abinit.org/](http://www.abinit.org/)
- [78] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The Siesta method for ab initio order-N materials simulation", *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 2745-2779 (2002).
- [79] [http ://www.icmab.es/siesta/](http://www.icmab.es/siesta/)
- [80] M. Vandescuren, P. Hermet, V. Meunier, L. Henrard, and Ph. Lambin, "Theoretical study of the vibrational edge modes in graphene nanoribbons", *Phys. Rev. B* **78**, 195401 (2008).
- [81] M. Igami, M. Fujita, and S. Mizuno, "Edge-localized phonons in nanographite ribbons", *Synth. Met.* **103**, 2576-2577 (1999).
- [82] T. Tanaka, A. Tajima, R. Mariizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuda, C. Oshima, and S. Otani, "Carbon nano-ribbons and their edge phonons", *Solid State Commun.* **123**, 33-36 (2002).
- [83] J. Zhou and J. Dong, "Vibrational property and Raman spectrum of carbon nanoribbon", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 173108 (2007).
- [84] M. Yamada, Y. Yamakita, and K. Ohno, "Phonon dispersions of hydrogenated and dehydrogenated carbon nanoribbons" *Phys. Rev. B* **77**, 054302 (2008).

- [85] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A.C. Ferrari, and F. Mauri, "Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects", *Phys. Rev. B* **75**, 035427 (2007).
- [86] L. Wirtz and A. Rubio, "The phonon dispersion of graphite revisited", *Solid State Commun.* **131**, 141-152 (2004).
- [87] J. Kürti, H. Kuzmany, B. Burger, M. Hulman, J. Winter, and G. Kresse, "Resonance Raman investigation of single wall carbon nanotubes", *Synthetic Met.* **103**, 2508-2509 (1999).
- [88] M.S. Dresselhaus and P.C. Eklund, "Phonons in carbon nanotubes", *Adv. Phys.* **49**, 705-814 (2000).
- [89] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J.L. Sauvajol, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Muñoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard, and J.C. Ameline, "Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles", *Eur. Phys. J. B* **18**, 201-205 (2000).
- [90] J. Kürti, G. Kresse, and H. Kuzmany, "First-principles of the radial breathing mode of single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **58**, R8869 (1998).
- [91] J.C. Meyer, M. Paillet, Th. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G.S. Duesberg, S. Roth, and J.-L. Sauvajol, "Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217401 (2005).
- [92] G. Wu, and J. Dong, "Raman characteristic peaks induced by the topological defects of carbon nanotube intramolecular junctions", *Phys. Rev. B* **73**, 245414 (2006).
- [93] Ph. Lambin, A.A. Lucas, and J.C. Charlier, "Electronic properties of carbon nanotubes containing defects", *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1833-1837 (1997).
- [94] T.C. Dinadayalane and J. Leszczynski, "Stone-Wales defects with two different orientations in (5,5) single-walled carbon nanotubes : a theoretical study", *Chem. Phys. Lett.* **434**, 86-91 (2007).
- [95] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, and D. Tománek, "Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes", *Phys. Rev. B* **69**, R121413 (2004).
- [96] [http ://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/](http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/)
- [97] A.A. El-Barbary, R.H. Telling, C.P. Ewels, M.I. Heggie, and P.R. Briddon, "Structure and energetics of the vacancy in graphite", *Phys. Rev. B* **68**, 144107 (2003).
- [98] F. Ding, "Theoretical study of the stability of defects in single-walled carbon nanotubes as a function of their distance from the nanotube end", *Phys. Rev. B* **72**, 245409 (2005).

- [99] A.J. Lu and B.C. Pan, "Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 105504 (2004).
- [100] C. Gómez-Navarro, P.J. De Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F.J. Garcia-Vidal, A. Rubio, and F. Flores, "Tuning the conductance of single-walled carbon nanotubes by ion irradiation in the Anderson localization regime" *Nat. Mater.* **4**, 534-539 (2005).
- [101] G.-D. Lee, C.Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, and K.M. Ho, "Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 205501 (2005).
- [102] C.H. Xu, C.L. Fu, and D.F. Pedraza, "Simulations of point-defect properties in graphite by a tight-binding-force model", *Phys. Rev. B* **48**, 273-279 (1993).
- [103] R.G. Amorim, A. Fazzio, A. Antonelli, F.D. Novaes, and A.J.R. da Silva, "Divacancies in graphene and carbon nanotubes", *Nano Lett.* **7**, 2459-2462 (2007).
- [104] J. Kotakoski, A.V. Krashenninnikov, and K. Nordlund, "Energetics, structure, and long-range interaction of vacancy-type defects in carbon nanotubes : atomistic simulations", *Phys. Rev. B* **74**, 245420 (2006).
- [105] S.K. Doorn, M.J. O'Connell, L. Zheng, Y.T. Zhu, S. Huang, and J. Liu, "Raman spectral imaging of a carbon nanotube intramolecular junction", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016802 (2004).
- [106] V.N. Popov, L. Henrard, and Ph. Lambin, "Resonant Raman intensity of the radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes within a nonorthogonal tight-binding model", *Nano Lett.* **4**, 1795-1799 (2004).
- [107] V.N. Popov and Ph. Lambin, "Radius and chirality dependence of the radial breathing mode and the G-band phonon modes of single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **73**, 085407 (2006).
- [108] H.A. Mizes and J.S. Foster, "Long-range electronic perturbations caused by defects using scanning tunneling microscopy", *Science* **244**, 559-562 (1989).
- [109] B. Ni, K.H. Lee, and S.B. Sinnott, "A reactive empirical bond order (REBO) potential for hydrocarbon-oxygen interactions", *J. Phys-Condens. Mat.* **16**, 7261-7275 (2004).
- [110] S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A.A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions", *J. Chem. Phys.* **112**, 6472-6486 (2000).
- [111] A. Liu and S.J. Stuart, "Empirical bond-order potential for hydrocarbons : adaptive treatment of van der Waals interactions", *J. Comput. Chem.* **29**, 601-611 (2008).

- [112] M. Xia, S. Zhang, X. Zuo, E. Zhang, S. Zhao, J. Li, L. Zhang, Y. Liu, and R. Liang, "Assignment of the chiralities of double-walled carbon nanotubes using two radial breathing modes", *Phys. Rev. B* **70**, 205428 (2004).
- [113] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba, "Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods", *Appl. Phys. A-Mater.* **74**, 349-354 (2002).
- [114] J. Cambedouzou, S. Rols, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, H. Kataura, and H. Schober, "Low-frequency excitations of C_{60} chains inserted inside single-walled carbon nanotubes", *Phys. Rev. B* **71**, 041403(R) (2005).
- [115] J.-L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols, and L. Alvarez, "Phonons in single wall carbon nanotubes bundles", *Carbon* **40**, 1697-1714 (2002).
- [116] S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, P. Papanek, J.E. Fischer, G. Coddens, H. Schober, and A.J. Dianoux, "Phonon density of states of single-wall carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5222-5225 (2000).
- [117] T. Kumagai, S. Hara, J. Choi, S. Izumi, and T. Kato, "Development of empirical bond-order-type interatomic potential for amorphous carbon structures", *J. Appl. Phys.* **105**, 064310 (2009).
- [118] M. Mrovec, M. Moseler, C. Elsasser, and P. Gumbsch, "Atomistic modeling of hydrocarbon systems using analytic bond-order potentials", *Prog. Mat. Sci.* **52**, 230-254 (2007).

