



HAL
open science

Propriétés électroniques de tubules et d'échantillons contenant des nanotubules carbonés

Rodolphe Heyd

► **To cite this version:**

Rodolphe Heyd. Propriétés électroniques de tubules et d'échantillons contenant des nanotubules carbonés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1996. Français. NNT : 1996METZ022S . tel-01777133

HAL Id: tel-01777133

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777133v1>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Metz
Laboratoire de Physique du Solide

THESE

présentée à

l'Université de Metz

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

en SCIENCES PHYSIQUES

Spécialité Physique du Solide

par

Rodolphe HEYD

agrégé de l'Université

Sujet de la thèse :

Propriétés électroniques de tubules et d'échantillons
contenant des nanotubes carbonés

Soutenu

le 21 septembre 1996 devant le Jury composé de

*DONNET, Professeur
KOULMANN, Professeur
leRAE, chargé de recherche
MARAICHE, chargé de recherche
HARLIER, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420601 9

Président)

Président)

Président)

Président)

En me retournant sur toutes ces années passées aux études, un seul mot me vient à l'esprit : "L'éternité c'est long, mais surtout vers la fin!" (Woody Allen).

La plus lourde tâche après ce long travail est certainement celle des remerciements. Exercice difficile parce que souvent ingrat de par les oublis, c'est tout de même celui qui me tient le plus à coeur. Il me permet de témoigner mon amitié et mes remerciements à ces nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer et apprécier au cours de toutes ces années.

A Claire... Si le terme de muse se prête à ce genre de littérature, il te va comme un gant. Tu es celle qui a su me témoigner toute la patience, l'attention et l'amour nécessaires à la réalisation de ce travail. Je te remercie pour tous les sacrifices que tu as toujours su faire et pour tous tes encouragements stimulants.

A Clément... Bien trop petit pour goûter les délices de la physique, tu ne perds rien pour attendre !

A mes parents... Pour m'avoir aimé et permis d'étudier toutes mes jeunes années.

A mes beaux-parents... Merci pour vos encouragements, votre gentillesse, votre support moral tant qu'intellectuel.

A mes amis ... Jean-Luc pour la confiance que tu m'as toujours manifesté. Jacques, Françoise, Pierre et Stéphane, Ted, Dominique, Annie, Danièle, Myriam, Marc, les collègues de Saarburg, Jean-François et à tous ceux que le temps et la mémoire m'empêche de coucher sur ce papier.

Enfin à mes élèves qui n'ont pas démerité d'avoir un professeur aussi occupé.

Une pensée pour le professeur Oleg Zharikov de l'Institut de Physique de Tchernogolovka, décédé en 1994.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1996 044 S
Cote	S/M3 96/22
Loc	Magasin

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Metz, sous la direction de Monsieur le Professeur Alphonse Charlier, directeur du laboratoire.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus chaleureux au professeur Alphonse Charlier qui m'a accueilli au sein de son laboratoire. Il a toujours su me témoigner une grande confiance et a toujours manifesté à mon égard patience et intérêt. Ces quelques années passées en son laboratoire m'ont apporté, de part son contact, de grandes satisfactions intellectuelles et morales. Je le remercie aussi pour l'amitié dont il m'a fait preuve et lui exprime ma plus grande considération.

Tous mes remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J. B. Donnet, ancien Président de l'Université de Haute Alsace, Président de la Société Chimique de France et de la Société Industrielle de Mulhouse, qui me fait le très grand honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse, en dépit de ses nombreuses occupations.

Que Monsieur J. J. Koulmann, Professeur à l'Université de Haute Alsace et Monsieur E. McRae, Chargé de recherches au CNRS à l'Université de Nancy, reçoivent ma plus grande gratitude d'avoir bien voulu accepter la pénible tâche d'examiner et de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements chaleureux à J. F. Maraîché, Chargé de recherches au CNRS à l'Université de Nancy. Qu'il reçoive toute ma gratitude pour son aide et pour avoir bien voulu examiner et juger ce document.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Marie-France Charlier, Maître de Conférences à l'Université de Metz, avec qui j'ai eu grand plaisir à m'entretenir, tant au point de vue professionnel qu'amical. Son contact chaleureux et convivial, l'intérêt humain et sincère qu'elle a toujours su me témoigner, en font une des personnes que j'ai le plus à coeur à remercier.

Tous mes remerciements à mon cher collègue Rachid Moussadar que j'ai eu grand plaisir à connaître.

Introduction Générale.

Il y a moins de cinq ans, Iijima découvrait, en utilisant des techniques propres à la synthèse des fullerènes, une quantité convenable de fines aiguilles d'un diamètre de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. Si cette nouvelle forme stable du carbone, composée de tubules cylindriques concentriques, présente une grande similarité avec les fibres de carbone et le graphite, elle en est tout de même très différente de part son faible diamètre et sa chiralité.

Ces différences de structure induisent des propriétés électroniques et mécaniques singulières, qui ont suscité une grande activité depuis 1991, tant au niveau expérimental que théorique.

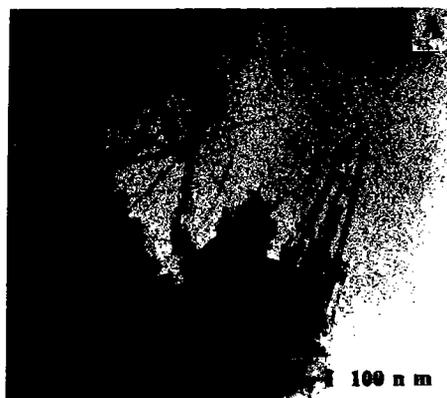
Les premières méthodes de préparation d'échantillons contenant des nanotubules, telle que celle que nous avons utilisée au laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'université de Nancy, avaient pour base, les procédés habituels de synthèse des fullerènes. Dans une chambre à décharge hermétique, contenant un gaz inerte comme l'hélium ou l'argon sous des pressions réglables, - de 20 à plus de 750 Torr - on génère un arc électrique continu - 20 à 30 V et 100 à 150 A - entre deux électrodes de diamètres différents, composées de graphite très pur. A la fin du processus, on obtient un échantillon cylindrique d'un diamètre moyen voisin du centimètre, qui contient une proportion plus ou moins grande de nanotubules, selon les paramètres de fabrication. Ebbesen [Ebbesen (1992)] a montré que cette proportion pouvait être augmentée en optimisant les conditions de préparation telles que la nature du gaz inerte et sa pression, les dimensions relatives des électrodes, la nature du courant (alternatif ou continu)...

La nature des tubules, c'est-à-dire le nombre de cylindres concentriques, ainsi que la purification des échantillons ont aussi suscité beaucoup d'efforts. Iijima [Iijima (1993)] a montré qu'en utilisant un catalyseur métallique tel que le fer ou le cobalt, dans une chambre à décharge similaire à celle que nous avons décrite mais contenant un mélange de méthane et d'argon, on obtient, conjointement aux tubules multiples, une bonne proportion de tubules à une seule paroi.

D'autres procédés ont été utilisés depuis. Yacaman [Yacaman (1995)] a utilisé la décomposition d'un mélange de phénylacétylène et de thiophène sur des nanoparticules de nickel, pour obtenir des nanotubules, mais aussi de nouvelles structures telles que des sphères concentriques

(semblables aux "oignons" de Ugaarte) et des feuilles de graphènes ondulées. Ces nouvelles structures susciteront sans aucun doute un grand intérêt dans un proche avenir.

Les observations que nous avons faites, grâce au microscope à balayage et à transmission électronique de l'université de Nancy, montrent que les échantillons préparés selon les premiers procédés contiennent des nanotubes concentriques, arrangés en paquets possédant une orientation privilégiée, comme l'indiquent les photographies suivantes.



Les mesures de microdiffraction électronique indiquent des distances inter-planaires de l'ordre de 339 à 356 pm [Heyd R. (1994)], compatibles avec la distance inter-planaire du graphite. Les observations réalisées avec des microscopes à haute résolution permettent de détailler la structure des tubules [Ebbesen T.W. (1992)]. Des observations montrent que certains nanotubes peuvent être fermés aux extrémités.

L'étude expérimentale du transport électronique [Ebbesen T.W. (1992) et Heyd R. (1994)] d'échantillons contenant des proportions variées de nanotubes, ou des groupements purifiés de nanotubes (appelés aussi bundles) [Olk H. (1994)] montre des propriétés électroniques intéressantes. En particulier, des mesures réalisées au microscope et au spectromètre à effet tunnel (STM-S) sur des "bundles" d'un diamètre de 1.7 à 9 nm mettent en évidence la faible dimensionnalité des nanotubes. De plus ces mesures confirment les prédictions théoriques surprenantes qui annoncent un caractère métallique ou semi-conducteur de ces corps, selon leur diamètre et leur chiralité.

A travers toutes les approches théoriques proposées, un modèle simple, confirmé en bonne partie par l'expérience, semble s'imposer. Il a pour base les propriétés électroniques et mécaniques d'un plan de graphite semi-infini, appelé aussi graphène, auxquelles on adjoint des conditions de périodicité à la circonférence du tubule. Ce dernier est ainsi construit par un enroulement de la

feuille de graphène, de telle façon à réaliser un cylindre qui n'est le siège d'aucune contrainte mécanique autre que la courbure angulaire des liaisons carbone-carbone.

Dans notre étude théorique des nanotubes, initiée par les résultats expérimentaux obtenus au laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy, nous proposons un modèle simple inspiré des études théoriques déjà publiées. Notre modèle permet d'intégrer les effets de la courbure cylindrique sur les propriétés électroniques, par l'utilisation d'un potentiel de perturbation semi-empirique.

Dans la première partie de ce document, nous rappelons les principales caractéristiques physiques des nanotubes. Ensuite nous développons, en analogie avec les travaux effectués sur le couplage électron-phonon dans les chaînes polymérisées de polyacéthylène, un potentiel qui prend en compte les effets de la courbure sur les paramètres de transfert électronique.

Dans la troisième partie, nous appliquons nos résultats au calculs des courbes de dispersion (1-D) et des densités des états électroniques (DOS) des nanotubes zigzag et armchair, dans le formalisme des fonctions de Green. Nous proposons une expression analytique de ces DOS, obtenue par la méthode des résidus.

Dans la dernière partie de ce travail, nous proposons, à la lumière des résultats obtenus dans les trois premiers chapitres, la première étude des propriétés électroniques de nanotubes soumis à des déformations mécaniques uniaxiales.

1. Physique des Nanotubes Graphités.

1.1. Introduction.

A travers la vaste littérature sur les études théoriques concernant les nanotubes graphitiques, un modèle relativement simple semble s'imposer. En première approximation, on y considère le nanotube comme un cylindre, construit à partir d'une seule feuille semi-infinie de graphite bi-dimensionnel, appelée graphène, à laquelle on adjoint une condition de périodicité des fonctions d'onde électroniques sur la circonférence du tube (« Graphene model » [Mintmire et al (1995)]). Ce modèle est au moins très convenable pour les grands diamètres (3 à 4 nm). Pour les diamètres plus petits, il est nécessaire d'introduire les effets de la courbure sur les propriétés électroniques.

Les propriétés électroniques des nanotubes sont ainsi essentiellement déduites de la prise en compte, d'une part de la condition de périodicité et d'autre part des propriétés électroniques et structurales du graphène.

Ce premier chapitre est consacré à un rappel succinct des propriétés structurales et électroniques du graphène, puis à la présentation du modèle usuel de nanotubes graphités et des principales propriétés de la zone de Brillouin des tubes zigzag $(n,0)$ et armchair (n,n) . Pour finir, on exposera quelques figures de DOS des principales familles de nanotubes graphités : zigzag $(n,0)$ et armchair (n,n) . Ces courbes sont obtenues par la méthode des fonctions de Green, en ne tenant pas compte de la courbure.

1.2. Structure et Propriétés Electroniques du Graphène.

Le graphite a été l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales depuis bon nombre d'années. La structure cristalline du graphite la plus répandue est hexagonale [Bernal 1924]. Elle se compose d'un empilement de feuilles de graphite bi-dimensionnel, appelé graphène, vérifiant la séquence $ABAB\dots$ (figure 1.1). Le cristal réel contenant toujours des défauts et une part de

désordre, on trouve aussi dans le graphite cristallin (3-D) naturel, quelques séquences $ABCABC\dots$ conduisant à une structure rhomboédrique. Notons aussi que dans le cas du graphite turbostratique, les plans de graphène sont empilés sans périodicité particulière le long de l'axe perpendiculaire aux hexagones.

Depuis les années 1980, l'intérêt voué à l'étude des propriétés électroniques du graphite a été relancé par les travaux sur les composés d'insertion (GICs). Le procédé d'insertion d'atomes ou de molécules peut se produire dans une structure hôte qui possède un fort degré d'anisotropie. C'est bien le cas pour le graphite puisque les interactions dans le plan de graphène y sont beaucoup plus fortes que celles qui règnent entre les plans parallèles.

Les rôles importants joués par le graphène et le caractère bi-dimensionnel dans les propriétés de tous ces corps, ressortent nettement à travers tous ces thèmes liés au graphite. Ce rôle est encore renforcé dans l'étude des nanotubes graphités à une seule paroi, puisque ceux-ci sont supposés être formés à partir d'une seule feuille de graphite. Pour ces raisons, il nous semble important de faire quelques rappels succincts dans ce chapitre, sur les propriétés structurales et électroniques du graphite (2-D).

1.2.1. Structure du Graphite Cristallin Idéal.

Le graphite macroscopique a un aspect feuilleté, il est facilement clivable. Ceci s'explique par la présence de plans de haute densité atomique, séparés les uns des autres par une distance (0.335nm) relativement grande devant les distances inter-atomiques dans le plan (0.1421 nm).

Chaque plan a une structure hexagonale, le graphite (3-D) est donc composé d'une succession de feuilles parallèles vérifiant une séquence $ABAB\dots$, où les atomes de carbone sont placés aux noeuds d'un réseau à structure nid d'abeilles. Les valeurs des paramètres cristallins [Kelly 1981] indiqués sur la figure 1.1 sont, à température ambiante :

- Longueur de la liaison carbone-carbone dans le plan: $a_0 = 0.1421\text{nm}$.
- Plus petite distance entre deux atomes de carbone de même nature: $a = \sqrt{3} a_0$.
- Distance entre les plans A et B : $c_0 = 0.3354\text{nm}$.
- Distance entre deux plans consécutifs de même nature, $A-A$: $c = 2c_0$.

Les directions des vecteurs de base du réseau direct, définis par le vecteur translation $\vec{t} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}$, sont indiqués sur la figure 1.1.: $\vec{t} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{c}$.

En choisissant un repère cartésien orthonormé (A_0, x, y, z) , comme indiqué sur la figure 1.2, les trois vecteurs de base du réseau direct ont pour composantes:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\vec{e}_x \\ \vec{a}_2 &= \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{e}_x + \frac{a}{2}\vec{e}_y \\ \vec{c} &= c\vec{e}_z\end{aligned}\tag{1.1}$$

Nous ne développerons pas plus la structure du graphite (3-D) puisque c'est celle du graphène qui est fondamentale dans notre étude.

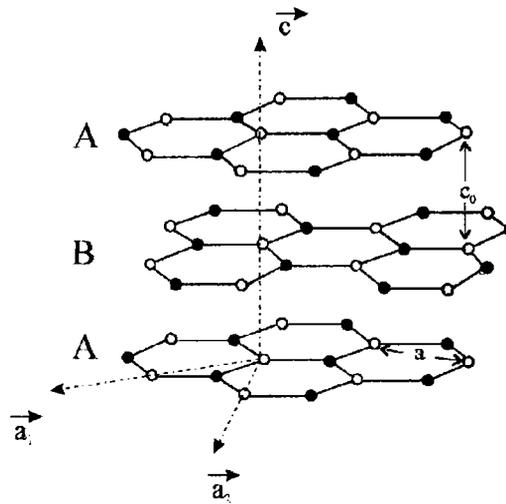


Figure 1.1 : Structure cristalline du graphite hexagonal (3-D), composé de plans empilés selon la séquence $ABA\dots$. Les trois vecteurs de base a_1 , a_2 et c sont représentés.

1.2.2. Structure du Graphène.

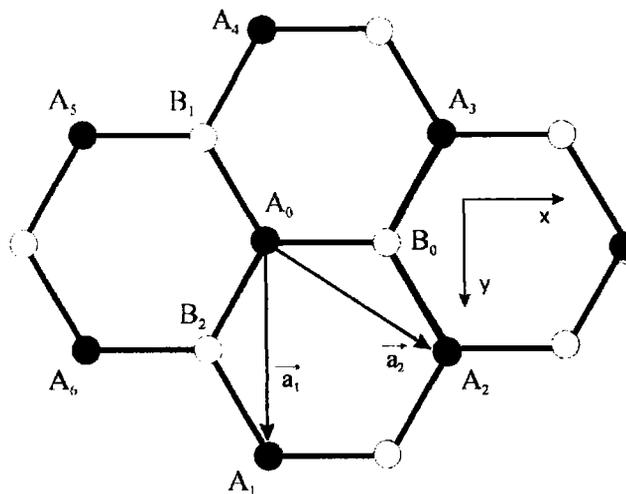


Figure 1.2 : Structure du réseau direct du graphite plan (2-D) : le graphène. On distingue deux types géométriques d'atomes de carbone notés A_0 et B_0 puisqu'il n'est pas possible de générer entièrement le plan de graphène à partir seulement d'un atome et des vecteurs a_1 et a_2

La figure 1.2 détaille la structure nid d'abeilles d'un plan de graphène.

Le graphène présente la symétrie hexagonale; sa cellule unité est définie par deux types géométriques d'atomes: A_0 et B_0 et les deux vecteurs de base a_1 et a_2 , faisant entre eux un angle de 60° (on peut aussi les choisir tels que l'angle soit de 120°).

Si on prend l'atome A_0 pour origine, les vecteurs $\vec{a}_1 = \vec{A_0A_1}$ et $\vec{a}_2 = \vec{A_0A_2}$ permettent d'obtenir tous les sites équivalents à A_0 . Pour générer tous les atomes B_0 , il suffit de choisir une origine de type B_0 et d'appliquer une translation de vecteurs a_1 et a_2 .

1.2.3. Réseau Réciproque et Zone de Brillouin du Graphène.

1.2.3.1. Définition du réseau réciproque du Graphène.

A tout réseau cristallin direct, on peut faire correspondre un « réseau réciproque » ou espace des vecteurs d'onde \vec{k} , défini par les vecteurs de base \vec{b}_i tels que $\vec{k} = \sum_{\alpha} k_{\alpha} \vec{b}_{\alpha}$. Les vecteurs \vec{b}_i sont homogènes à l'inverse d'une longueur, et satisfont aux relations suivantes:

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{(\vec{a}_i, \vec{a}_j, \vec{a}_k)} \quad \forall i \in [1,3] \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.3)$$

$(\vec{a}_i, \vec{a}_j, \vec{a}_k)$ représente un produit mixte, c'est à dire le volume Ω_0 de la cellule élémentaire directe, avec les composantes (1.1) des vecteurs de base du réseau direct, on obtient:

$$\Omega_0 = (\vec{a}_i, \vec{a}_j, \vec{a}_k) = \frac{1}{2} a^2 c \sqrt{3} \quad (1.4)$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque ont pour composantes dans la base cartésienne précédente:

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{e}_x - \frac{2\pi}{a}\vec{e}_y \\
\vec{b}_2 &= -\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}\vec{e}_x \\
\vec{b}_3 &= -\frac{2\pi}{c}\vec{e}_z
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Notons que : $\|\vec{b}_1\| = \|\vec{b}_2\| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$ et $\|\vec{b}_3\| = \frac{2\pi}{c}$. L'angle entre les deux vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 vaut $\theta_1 = 120^\circ$ avec les vecteurs de base du réseau direct de la figure 1.2.

On donne ici en réalité les trois vecteurs de base du réseau réciproque du graphite (3-D). La base du réseau réciproque du graphène est donc une réduction au plan (xOy) de la base précédente et se limite aux deux vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 .

1.2.3.2. Zone de Brillouin du graphène.

Considérons le produit scalaire d'un vecteur $\vec{R} = p_1\vec{a}_1 + p_2\vec{a}_2 + p_3\vec{c}$ quelconque du réseau direct par un vecteur $\vec{b} = q_1\vec{b}_1 + q_2\vec{b}_2 + q_3\vec{b}_3$ du réseau réciproque. D'après la relation (1.3), ce produit scalaire se met sous la forme: $(\vec{b} \cdot \vec{R}) = 2\pi(p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3) = 2\pi m$, avec m un nombre entier. On a rappelé en annexe théorique A, que le théorème de Bloch impose une fonction d'onde électronique de la forme: $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$, où $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction modulante qui possède la périodicité du réseau direct.

L'application de l'opérateur de translation \vec{t} (défini en annexe A) à la fonction d'onde de Bloch, conduit à l'équation aux valeurs propres suivante:

$$\begin{aligned}
\hat{t}(\psi_{\vec{k}}(\vec{r})) &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t}) \\
&= u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{t})e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{t})}
\end{aligned}$$

La fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ possédant la périodicité du réseau, l'équation précédente devient:

$$\hat{t}(\psi_{\vec{k}}(\vec{r})) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{1.6}$$

L'équation (1.6) indique que la fonction d'onde de Bloch $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est fonction propre de l'opérateur \vec{t} pour les valeurs propres $e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}}$. Si on remplace le vecteur \vec{k} par le vecteur $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{b}$,

la relation (1.6) reste valable, or d'après l'expression du produit scalaire $(\vec{b} \cdot \vec{t}) = 2\pi m$, avec m un nombre entier, on obtient:

$$e^{i\vec{k}' \cdot \vec{t}} = e^{i(\vec{k} + \vec{b}) \cdot \vec{t}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} e^{i2\pi m} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{t}} \quad (1.7)$$

On peut déduire de cette relation que les états correspondant aux vecteurs \vec{k} et $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{b}$ sont physiquement équivalents et que des électrons se trouvant dans ces deux états doivent avoir la même énergie, autrement dit, l'énergie est une fonction périodique du vecteur d'onde \vec{k} :

$$E(\vec{k} + \vec{b}) = E(\vec{k}) \quad (1.8)$$

à condition bien sûr que le vecteur \vec{b} soit un vecteur du réseau réciproque.

Les remarques précédentes nous permettent de diviser l'espace réciproque en régions dont l'ensemble de points représente des états physiques équivalents. Ces régions sont appelées zones de Brillouin.

La première zone de Brillouin est un volume minimal dans l'espace réciproque, centré sur l'origine des vecteurs d'onde et qui contient tous les états physiquement possibles.

Par définition, la première zone de Brillouin est la cellule de Wigner-Seitz du réseau direct. Dans le cas du graphite (3-D), cette première zone de Brillouin est un prisme à section hexagonale, de hauteur $\frac{2\pi}{c}$. Dans le cas du graphène, cette zone se limite à la projection de la surface fermée précédente dans le plan contenant les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 . La figure 1.3 montre une construction possible de la première zone de Brillouin (ici en fait la projection dans le plan contenant les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 de la zone de Jones).

Avec les vecteurs de base du réseau direct \vec{a}_1 et \vec{a}_2 que nous avons choisis (figure 1.2), la représentation de la première zone de Brillouin du graphène, avec les vecteurs de base du réseau réciproque, est indiquée sur la figure 1.4:

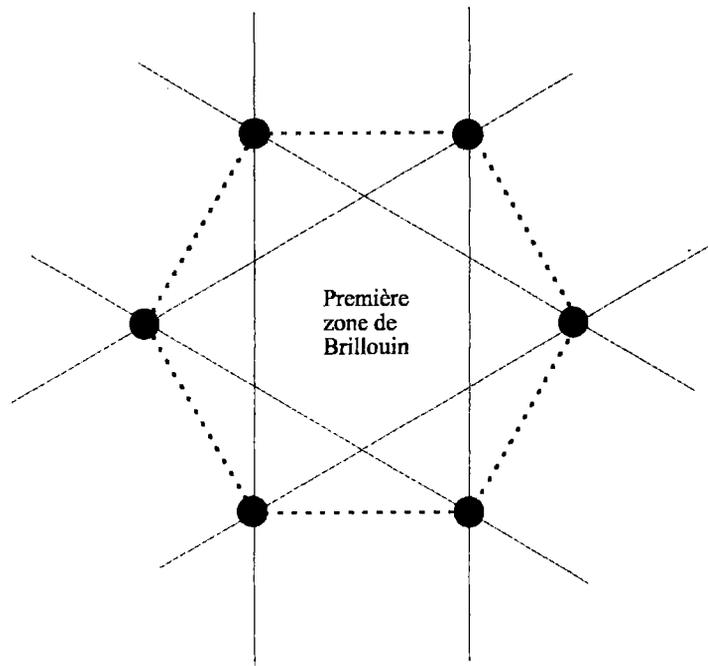


Figure 1.3: Construction de la première zone de Brillouin du graphène: dans le réseau réciproque du graphène, on place les premiers noeuds autour de l'origine. On trace ensuite les lignes qui connectent l'origine à chacun de ces noeuds, les plans qui coupent ces droites en leur milieu définissent la première zone de Brillouin, qui est hexagonale dans le cas du graphène.

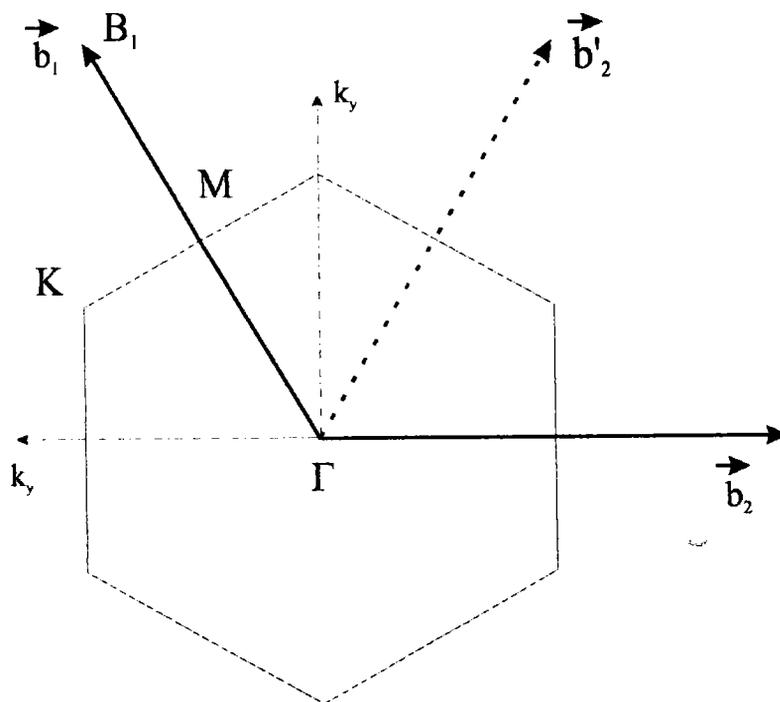


Figure 1.4: Première Zone de Brillouin du graphène et points particuliers : Γ le centre de zone et K le coin de la zone.

On peut encore indiquer l'intervalle des valeurs que peut prendre le vecteur d'onde \vec{k} dans la première zone de Brillouin: $-\frac{\|\vec{b}_1\|}{2} \leq k_1 \leq \frac{\|\vec{b}_1\|}{2}$ et $-\frac{\|\vec{b}_2\|}{2} \leq k_2 \leq \frac{\|\vec{b}_2\|}{2}$ soit, en remplaçant par les modules des vecteurs de base du réseau réciproque: $-\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \leq k_1 \leq \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$ et $-\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \leq k_2 \leq \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$

Les coordonnées des points spécifiques Γ , K et M de la zone de Brillouin, dans la base $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$ du réseau réciproque, valent respectivement:

$$\Gamma : \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad K : \begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad M : \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

1.2.4. Propriétés Electroniques du Graphène dans l'Approximation des Liaisons Fortes.

L'ambition de ce paragraphe n'est pas de refaire une étude poussée des propriétés électroniques du graphène, mais simplement d'en rappeler les grandes lignes, afin de pouvoir faire ensuite des comparaisons avec ce qui est obtenu dans le cas des nanotubes. Nous exposerons uniquement ici la méthode des fonctions de Green (Annexe A) appliquée au calcul des relations de dispersion et de la densité des états électroniques π du graphène.

1.2.4.1. Approximation des Liaisons Fortes : T.B.

Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence. L'électron $2s$ est décrit par une fonction d'onde atomique à symétrie sphérique (annexe B): $\phi_{2s}(\vec{r})$. Les trois électrons $2p$ sont décrits respectivement par les fonctions d'onde: $\phi_{2p}^{(x)}(\vec{r})$, $\phi_{2p}^{(y)}(\vec{r})$ et $\phi_{2p}^{(z)}(\vec{r})$. Les trois orbitales $\phi_{2s}(\vec{r})$, $\phi_{2p}^{(x)}(\vec{r})$ et $\phi_{2p}^{(y)}(\vec{r})$ participent aux orbitales hybridées sp^2 , appelées orbitales σ , localisées dans le plan de graphite.

La dernière orbitale, $\phi_{2p}^{(z)}(\vec{r})$, que nous noterons $\phi(\vec{r})$, est anti-symétrique et non hybridée. Elle donne une densité électronique maximale dans la direction perpendiculaire au plan de graphène. Le quatrième électron, décrit par l'orbitale $\phi(\vec{r})$ est délocalisé et conduit à une orbitale π .

Le graphène, modèle (2-D) du graphite, est une première approximation raisonnable du graphite cristallin, car les orbitales électroniques π se recouvrent faiblement quand les interactions entre les plans sont prises en compte. Dans le cas des tubules à plusieurs parois coaxiales, appelés « bundles » cette approximation est encore valable puisque les distances observées entre les tubules coaxiaux sont du même ordre que les distances inter-plans dans le graphite (3-D).

Dans les études faites sur le graphite hexagonal, de nombreux auteurs [Wallace (1947), Coulson (1952), Slonczeswky (1958)] ont montré que la séparation énergétique entre les bandes σ et π est suffisamment large dans le cas du graphite, pour pouvoir négliger l'influence des électrons σ sur les électrons π , au moins au voisinage de l'énergie du niveau de Fermi. Cette hypothèse reste correcte dans le cas du graphène, en revanche elle nécessitera d'être revue dans le cas des nanotubes, où la courbure doit entraîner une modification de cette séparation [Saito R. et al (1992), Mintmire J.W. (1995)].

Nous suivrons les hypothèses précédentes en utilisant uniquement les orbitales $2pz$ (π) dans l'approximation des liaisons fortes. Les fonctions d'onde de Bloch du graphène ont donc la forme suivante (Annexe A):

$$\Psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \quad (1.9)$$

et

$$\Psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_B} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \quad (1.10)$$

Les indices A et B rappellent que le réseau hexagonal du graphène n'est pas un réseau simple, mais un réseau qui contient deux types de sites géométriques différents. Signalons que dans le cas du graphite, ces sites sont aussi différenciés par leur environnement chimique, ce qui n'est pas le cas pour le graphène.

La fonction d'onde de Bloch cristalline $\Psi(\vec{r})$ est une combinaison linéaire des deux types de fonctions précédentes:

$$\boxed{\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \lambda_A \Psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) + \lambda_B \Psi_{\vec{k}}^B(\vec{r})} \quad (1.11)$$

Dans notre approximation des liaisons fortes, que nous appliquerons tout au long du document, nous négligerons le recouvrement des orbitales atomiques de même nature (ici uniquement les orbitales π). Cette approximation s'exprime mathématiquement par la relation:

$$\int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{X_i}) \phi(\vec{r} - \vec{R}_{X_j}) d^3r = \delta_{ij}$$

Avec $\vec{R}_{X_i}, \vec{R}_{X_j} = \vec{R}_A$ ou \vec{R}_B .

1.2.4.2. Hamiltonien de Liaisons Fortes, Paramètres de Charlier et al.

Nous avons utilisé les mêmes paramètres de liaisons fortes que Charlier et al [Charlier (1991), McKinnon (1993)] qui se prêtent particulièrement bien au calcul des fonctions de Green, dans le cas du graphène [McKinnon (1993)] et des nanotubes.

Nous nous limiterons aux interactions entre premiers voisins dans le plan de graphite. Dans cette hypothèse, les bandes d'énergie du graphène peuvent être décrites dans l'approximation des liaisons fortes à l'aide de deux paramètres seulement E_0 et α_0 (modèle de Hückel):

$$E_0 = \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_A) d^3r \quad (1.12)$$

et

$$\alpha_0 = \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_A - \vec{t}) d^3r$$

Le premier paramètre E_0 représente l'énergie des orbitales π dans le cristal, que nous appellerons aussi énergie de site. Comme nous l'avons indiqué plus haut, les sites A et B n'ont que des différences géométriques dans le cas du graphène, donc E_0 a la même valeur pour les deux types d'atomes A et B.

Le deuxième paramètre, α_0 , représente l'interaction entre deux atomes plus proches voisins dans le plan de graphène. Le vecteur \vec{t} connecte l'atome de référence (A_0 par exemple) à ses trois plus proches voisins de type B (B_1, B_2 et B_3 par exemple sur la figure 1.5)

Charlier et al [Charlier (1991)] proposent les valeurs suivantes pour ces deux paramètres:

$$\begin{cases} E_0 = E_F - 0.0131 \text{ eV} \\ \alpha_0 = 3.2 \text{ eV} \end{cases} \quad (1.13)$$

Avec E_F , l'énergie de Fermi. E_0 est en fait une référence des énergies et pourra être choisie nulle sans nuire à la généralité de l'étude.

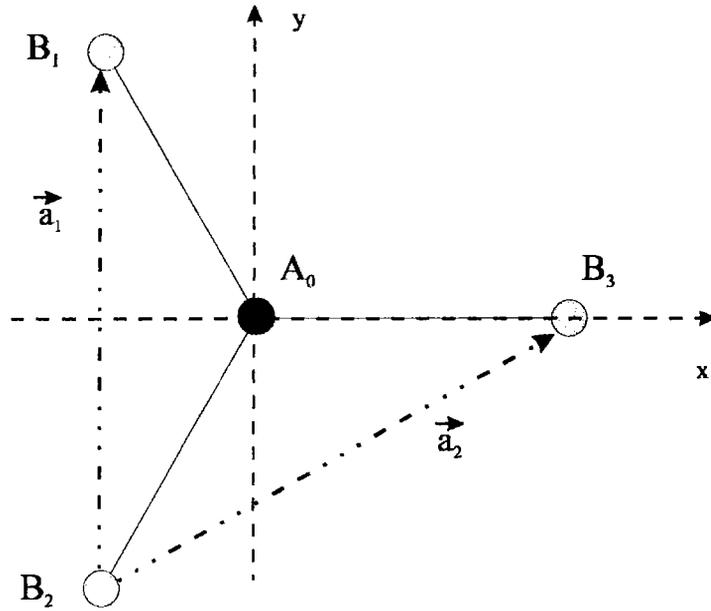


Figure 1.5: Position des plus proches voisins du site A_0 .

Les trois vecteurs \vec{t} qui connectent l'atome A_0 aux trois atomes B_i sont respectivement:

$$\begin{cases} \vec{t}_1 = -\frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x + \frac{a}{2}\vec{e}_y \\ \vec{t}_2 = -\frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x - \frac{a}{2}\vec{e}_y \\ \vec{t}_3 = \frac{a}{\sqrt{3}}\vec{e}_x \end{cases} \quad (1.14)$$

Nous disposons maintenant de tous les éléments nécessaires pour étudier les propriétés électroniques du graphène par la méthode des fonctions de Green. Il reste à exprimer la matrice de Green du graphène.

1.2.5. Matrice de Green du Graphène.

1.2.5.1. Opérateur g et projection sur la base des fonctions propres de H .

La méthode des fonctions de Green, telle que nous l'avons développée en annexe A pour les réseaux simples (un seul type de sites), nécessite une adaptation dans le cas du graphène, où l'on rencontre deux types de sites géométriques. Nous suivrons pour cela la démarche de McKinnon [McKinnon (1993)].

La donnée des paramètres α_0 et E_0 de notre approximation des liaisons fortes, nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = E(\vec{k})|\Psi\rangle$ de l'électron dans le cristal. Cela signifie que les valeurs propres et les fonctions propres de l'Hamiltonien sont connues. La recherche de la densité d'états par site du graphène nécessite uniquement la connaissance des éléments de la diagonale de la matrice représentant la projection de l'opérateur de Green sur la base des fonctions d'onde du graphène:

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | [z\hat{I} - \hat{H}]^{-1} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle. \quad (1.15)$$

Lorsque la base comporte de nombreuses fonctions d'onde, on utilise des méthodes numériques telles que l'algorithme de Lanczos ou la méthode des projections [Lanczos (1950), Fulde (1995)] pour exprimer les éléments (1.15) de la diagonale. Dans le cas présent, il n'y a que deux fonctions d'onde à prendre en compte et la solution peut être exprimée de manière exacte [McKinnon (1993)].

Exprimons tout d'abord la représentation matricielle de l'opérateur \hat{g} , défini par $\hat{g} = [z\hat{I} - \hat{H}]$, en projection sur la base $\{|\psi_{\vec{k}}^A(\vec{r})\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B(\vec{r})\rangle\}$. Signalons que l'opérateur de Green \hat{G} défini par la formule (A.9) en annexe A, est simplement lié à ce nouvel opérateur par: $\hat{G} = \hat{g}^{-1}$. Cette projection s'écrit:

$$(\hat{g})_{\{|\psi_{\vec{k}}^A(\vec{r})\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B(\vec{r})\rangle\}} = [z\hat{I} - \hat{H}]_{\{|\psi_{\vec{k}}^A(\vec{r})\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B(\vec{r})\rangle\}} \quad (1.16)$$

avec \hat{I} la matrice unité:

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

On obtient, en notation matricielle:

$$(\hat{g})_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} \langle \psi_{\vec{k}}^A | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle & \langle \psi_{\vec{k}}^A | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle \\ \langle \psi_{\vec{k}}^B | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle & \langle \psi_{\vec{k}}^B | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

Il reste à exprimer chacun des quatre termes de (1.17), à l'aide des paramètres de liaisons fortes introduits plus haut. Ainsi:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}}^A | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle &= z \langle \psi_{\vec{k}}^A | \psi_{\vec{k}}^A \rangle - \langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle \\ &= z - E_0 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Soit en posant l'origine des énergies en $E_0 = 0$, on obtient la même expression pour les deux termes de la diagonale:

$$\boxed{\langle \psi_{\vec{k}}^A | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle = \langle \psi_{\vec{k}}^B | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = z} \quad (1.20)$$

Les deux autres composantes de la matrice ont pour expression:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}}^A | z\hat{I} - \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle &= \langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r \end{aligned} \quad (1.21)$$

Cette expression devient, en sommant sur tous les atomes A et B du cristal et en ne tenant compte que des interactions entre plus proches voisins dans le plan de graphite:

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A,B} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r \quad (1.22)$$

soit :

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_{A_0})} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_0}) H \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r \quad (1.23)$$

En prenant la position de l'atome A_0 comme origine, et en utilisant les coordonnées (1.14) des trois atomes B_i , on introduit le facteur de structure $f(\vec{k})$ aux plus proches voisins dans le plan:

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_2}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_3}} \\ &= e^{i \left[-\frac{a}{2\sqrt{3}} k_x + \frac{a}{2} k_y \right]} + e^{i \left[-\frac{a}{2\sqrt{3}} k_x - \frac{a}{2} k_y \right]} + e^{i \frac{a}{\sqrt{3}} k_x} \end{aligned} \quad (1.24)$$

soit encore:

$$f(k_x, k_y) = e^{i \frac{a}{\sqrt{3}} k_x} + 2 \cos \left[\frac{a}{2} k_y \right] \exp \left[-i \frac{a}{2\sqrt{3}} k_x \right] \quad (1.25)$$

Ainsi la formule (1.22) s'écrit:

$$\boxed{\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \alpha_0 f(k_x, k_y)} \quad (1.26)$$

De manière évidente, la dernière composante de (1.17) est le complexe conjugué de (1.25). La matrice (1.17), représentation de l'opérateur \hat{g} sur la base des fonctions propres de \hat{H} , s'écrit finalement:

$$\boxed{(\hat{g})_{\{\psi_{\vec{k}}^A\}, \{\psi_{\vec{k}}^B\}} = \begin{pmatrix} z & -\alpha_0 f(k_x, k_y) \\ -\alpha_0 f^*(k_x, k_y) & z \end{pmatrix}} \quad (1.27)$$

1.2.5.2. Fonctions de Green du graphène.

Pour déterminer la projection de l'opérateur de Green sur la base des fonctions d'onde du graphène, il reste à inverser (1.27), on obtient:

$$\boxed{(\hat{g})_{\{\psi_{\vec{k}}^A\}, \{\psi_{\vec{k}}^B\}}^{-1} = \frac{1}{z^2 - \alpha_0^2 |f(k_x, k_y)|^2} \begin{pmatrix} z & \alpha_0 f(k_x, k_y) \\ \alpha_0 f^*(k_x, k_y) & z \end{pmatrix}} \quad (1.28)$$

On déduit de la matrice précédente l'expression de $G(\vec{l}, \vec{l}, z)$, en sommant sur les valeurs de \vec{k} possibles, dans la première zone de Brillouin. Dans le cas du graphène, $d = 2$ (dimension du système):

$$\boxed{G(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{1ZB} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 |f(k_x, k_y)|^2} d^3k} \quad (1.29)$$

Les prolongements des éléments de la matrice (1.28) sont définis et obtenus de la même façon qu'en annexe A.2, il suffit de remplacer la variable z par la quantité $E \pm i\epsilon$ et de prendre la limite de l'expression ainsi obtenue pour ϵ tendant vers 0^+ .

1.2.6. Relations de Dispersion et Densité des Etats Electroniques du Graphène.

1.2.6.1. Valeurs Propres de l'Opérateur Hamiltonien du Graphène .

Les pôles de la fonction de Green du graphène sont les valeurs propres de l'Hamiltonien mono-électronique. D'après la formule (1.29) les expressions des pôles sont obtenues par résolution de l'équation: $z^2 - \alpha_0^2 |f(k_x, k_y)|^2 = 0$. Du fait que le réseau direct du graphène est composé de deux sous-réseaux à structure trigonale, donc de deux types de sites géométriques, on obtient deux racines distinctes: $E(\vec{k}) = \pm \alpha_0 \sqrt{|f(k_x, k_y)|^2}$ soit encore en utilisant (1.25):

$$E(\vec{k}) = \pm \alpha_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3} a}{2} k_x\right)}$$

Cette expression des relations de dispersion est identique à celle obtenue par Saito et al [Saito R. (1992)].

1.2.6.2. Représentation des bandes d'énergie du graphène.

Nous pouvons maintenant représenter les relations de dispersion des bandes de conduction et de valence des électrons π du graphène, obtenues dans le cadre de notre approximation des liaisons fortes aux plus proches voisins. On projettera les deux surfaces d'égales énergies $E(k_x, k_y) = \text{cste}$ le long de trois lignes particulières de la première zone de Brillouin: ΓM , MK et ΓK . Les bandes π de valence et de conduction du graphène ne sont dégénérées qu'en un seul point de la zone de Brillouin: le coin K. Le graphène est un semi-métal, ou un semiconducteur à gap nul.

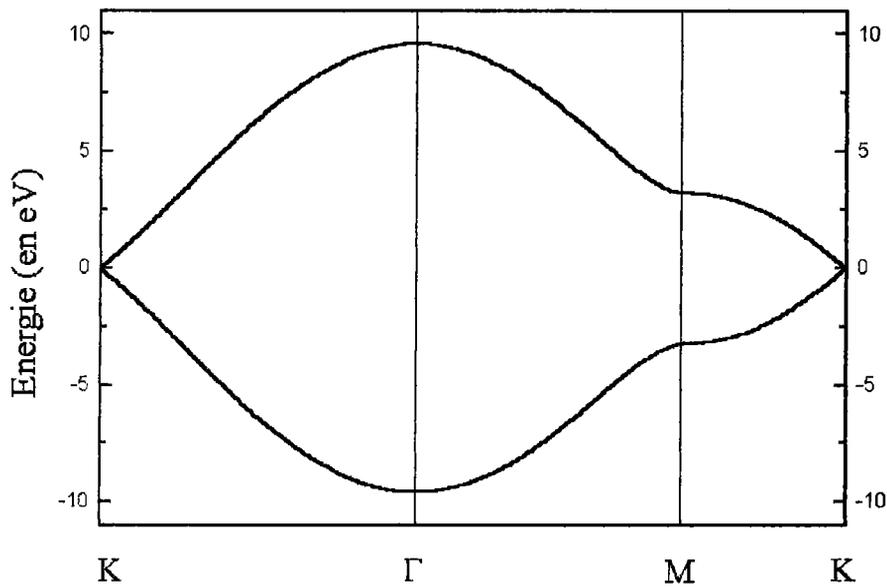


Figure 1.6: Courbes de dispersion des électrons π du graphène, aux plus proches voisins, dans le cadre du modèle de Hückel, selon les directions particulières ΓK , ΓM et MK . Les bandes π de conduction et de valence sont dégénérées en K . Le graphène est un semiconducteur à gap nul.

1.2.6.3. Expression de la densité des états électroniques du graphène.

D'après les expressions (A.64) et (A.65) vues en annexe, on détermine la densité des états électroniques π par site : $\rho(E)$ en prenant le prolongement des éléments situés sur la diagonale de la matrice inverse (1.28) et en sommant sur les valeurs de \vec{k} possibles, dans la première zone de Brillouin, c'est à dire en utilisant la limite pour ϵ tendant vers 0^+ de (1.29). Dans le cas du graphène, $d = 2$ étant la dimension du système, $\rho(E)$ est donnée par:

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \text{Im} \left[\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{1ZB}} \frac{E \pm i\epsilon}{(E \pm i\epsilon)^2 - \alpha_0^2 |f(k_x, k_y)|^2} d^3k \right] \quad (1.30)$$

Horiguchi obtient une expression similaire à (1.30) en utilisant les équations aux différences, limitées aux plus proches voisins, pour le réseau triangulaire, puis pour le réseau hexagonal, constitué de deux réseaux triangulaires imbriqués. Il donne alors une expression analytique de la densité des états électroniques π par site du graphène, à l'aide d'intégrales elliptiques. [Horiguchi (1972)].

1.2.6.4. Représentation graphique du DOS du graphène et discussion.

Nous reportons simplement la courbe représentant la densité des états électroniques π par site, du graphène sur la figure 1.7. On observe que le domaine des énergies a une étendue spectrale « large » de $6\alpha_0$, imposée par la valeur du paramètre de transfert α_0 . Le caractère semi-métallique du graphène est vérifié puisqu'il n'y a pas de valeurs de l'énergie E interdites. En effet, le DOS est non nul sur tout l'intervalle des valeurs de l'énergie, excepté en $E = 0\text{eV}$ qui, avec le décalage des origines mentionné précédemment, est une approximation du niveau de Fermi du graphite (2-D).

L'existence de deux sites géométriques par cellule unité entraîne le caractère symétrique de la courbe par rapport à $E = 0\text{eV}$. Le DOS présente deux singularités de type logarithmiques (2-D: en $E = \pm\alpha_0$, la densité d'états électroniques y est infinie).

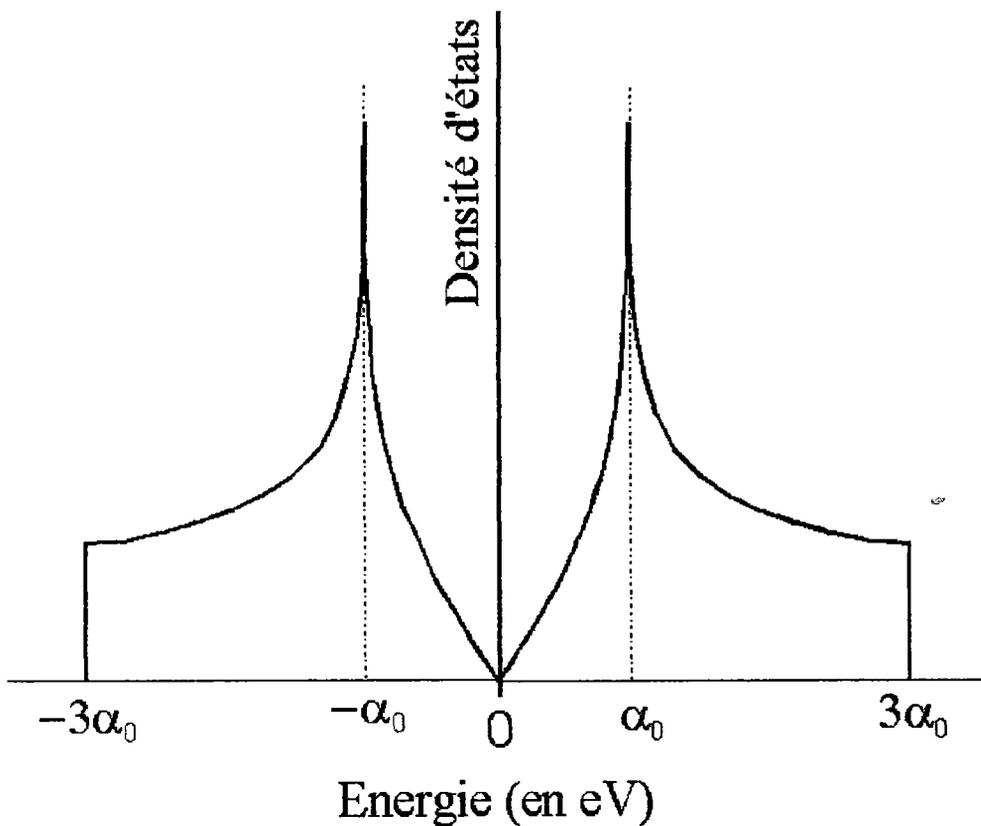


Figure 1.7 : Densité d'états électroniques π du graphène, $\alpha_0 = 3.2\text{eV}$. Le domaine des énergies accessibles a une étendue de $6\alpha_0$.

1.2.7. Conclusion.

La densité d'états $\rho(E)$ est intimement liée à la forme des surfaces d'égales énergies. L'analyse du DOS du graphène par la méthode des fonctions de Green, limitée aux premiers voisins, donne

des renseignements sur les propriétés électroniques conformes à ce qu'on obtient en analysant la structure de bandes électroniques du graphite (2-D).

On peut dégager de cette courbe:

- L'intervalle des valeurs de l'énergie autorisées.
- L'existence éventuelle d'un domaine d'énergies interdites (Gap) et le caractère métallique ou semiconducteur du corps.
- La présence de singularités caractéristiques de la dimensionnalité du système.

1.3. Relations et Paramètres Fondamentaux des Nanotubes.

Nous avons déjà indiqué en début de chapitre les grands traits du modèle théorique que nous utilisons dans cette étude: le modèle «graphène». Il repose sur les propriétés du graphite (2-D) rappelées dans les paragraphes précédents et les conditions de périodicité que nous allons développer.

1.3.1. Introduction. Données Expérimentales. Modèle Théorique Usuel de Nanotubes Graphités.

Lors de la découverte en 1991, de tubules graphitiques de diamètres de l'ordre du nanomètre à quelques nanomètres [Iijima (1991)], Iijima a principalement observé une grande quantité de tubules concentriques, à parois multiples, d'une longueur pouvant aller jusqu'à quelques micromètres. Ses échantillons étaient préparés par des méthodes similaires à celles utilisées pour la synthèse des fullerènes, dans des chambres à décharges. Les tubules observables dans ce type d'échantillons peuvent être fermés aux extrémités et sont souvent rassemblés en amas, appelés « bundle », avec des orientations privilégiées.

Ce constat est une limitation très relative à l'intérêt porté au modèle théorique usuellement utilisé, où le nanotube est considéré comme construit à partir d'un plan de graphène semi-infini. Cette feuille de graphite (2-D) est enroulée de façon à former un cylindre de section circulaire, de diamètre très petit devant sa hauteur. Certains auteurs envisagent un « couvercle » formé d'un demi-fullerène placé à chaque extrémité du tube, mais sans tenir compte des effets de bords dans les calculs. [Saito R. et al (1992)].

Finalement, plusieurs arguments permettent de défendre le bien-fondé du modèle à une seule paroi:

- La distance entre les parois d'un tubule composé (0.34 à 0.35nm) est de quelques pour-cent plus importante que la distance entre les plans de graphène (0.3354nm) dans le graphite hexagonal [Saito Y. et al.(1993)]. Le modèle (2-D) donnant des résultats très convenables pour les propriétés électroniques du graphite, il reste aussi valable dans le cas des nanotubes (tant qu'on ne prend pas en compte la courbure).
- On peut d'autant plus facilement négliger les interactions entre les nanotubes concentriques que les parois des différents cylindres constituant les tubules multiples ne sont pas commensurables. [Saito R., (1992)].
- Avec la découverte récente de nouvelles méthodes de préparations, les tubules à une seule paroi peuvent maintenant être synthétisés en quantités abondantes.[Iijima et al (1993)]. Le modèle proposé n'est plus une approximation et il offre alors la possibilité de confronter théorie et expérience.

1.3.2. Définition, Modèle Théorique et Nomenclature.

Nous rappelons dans ce paragraphe, les éléments les plus importants du modèle théorique de nanotubes graphités.

1.3.2.1. *Modèle théorique: vecteur Chiral.*

Pour « construire » un nanotubule, on choisit en général un noeud référence O (figure 1.8) dans le plan de graphite, on enroule ensuite la « feuille » de telle façon à faire coïncider cette référence avec un noeud A qui sert alors d'index [Hamada N. (1992),].

On peut construire une infinité de nanotubes en enroulant le plan de graphène de façon à constituer un cylindre, mais on peut entièrement les caractériser à l'aide seulement de leur diamètre d_t et du vecteur chiral $\vec{C}_h = \vec{OA}$. La nomenclature établie par Dresselhaus et al associe à chaque tubule un couple d'entiers (n,m) [Dresselhaus M.S. (1995)], à partir desquels on peut exprimer le diamètre et le vecteur chiral, caractéristiques essentielles du nanotubule.

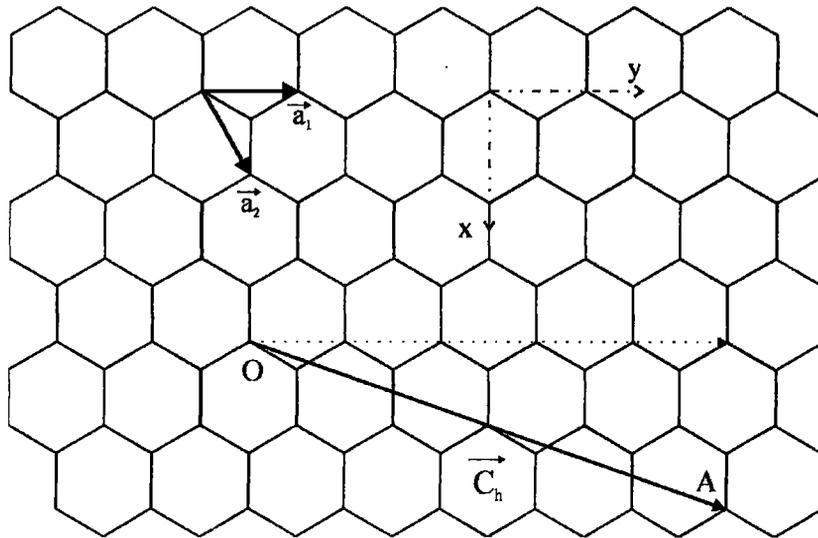


Figure 1.8: Dans le plan de graphène, on indique le vecteur chiral, le noeud de référence O et l'index A . Un tubule quelconque est déterminé par la donnée des entiers n et m et des vecteurs de base a_1 et a_2 du réseau direct du graphite (2-D). Dans le cas de la figure, on forme le tubule (4,2) en enroulant la feuille de graphène de telle façon à faire coïncider la référence O et l'index A . On introduit aussi l'angle chiral θ entre le vecteur OA et la droite en pointillés.

Le vecteur chiral d'un tubule (n,m) est toujours perpendiculaire à l'axe du tubule et défini par:

$$\boxed{\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2} \quad (1.31)$$

avec \vec{a}_1 et \vec{a}_2 les vecteurs de base du réseau direct du graphène (on peut choisir indifféremment des vecteurs faisant un angle de 120° ou de 60°). Le tubule qui pourrait être construit à partir de la figure 1.8 est le tubule (4,2) : $\vec{C}_h = 4\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$.

1.3.2.2. Cas limites: tubules ZigZag et Armchair.

Deux cas limites particulièrement importants sont à signaler, il s'agit des tubules « zigzag » pour lesquels au moins une des liaisons carbone-carbone est parallèle à l'axe du tubule et les tubules « armchair » [Saito R. et al (1992)] pour lesquels au moins une des liaisons carbone-carbone est perpendiculaire à l'axe du tubule. Les couples d'indices (n,m) associés à chacun de ces types de fibres vérifient les relations simples suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Zigzag} & : m = 0 \Rightarrow (n,m) = n(1,0) \\ \text{Armchair} & : m = n \Rightarrow (n,m) = n(1,1) \end{aligned} \quad (1.32)$$

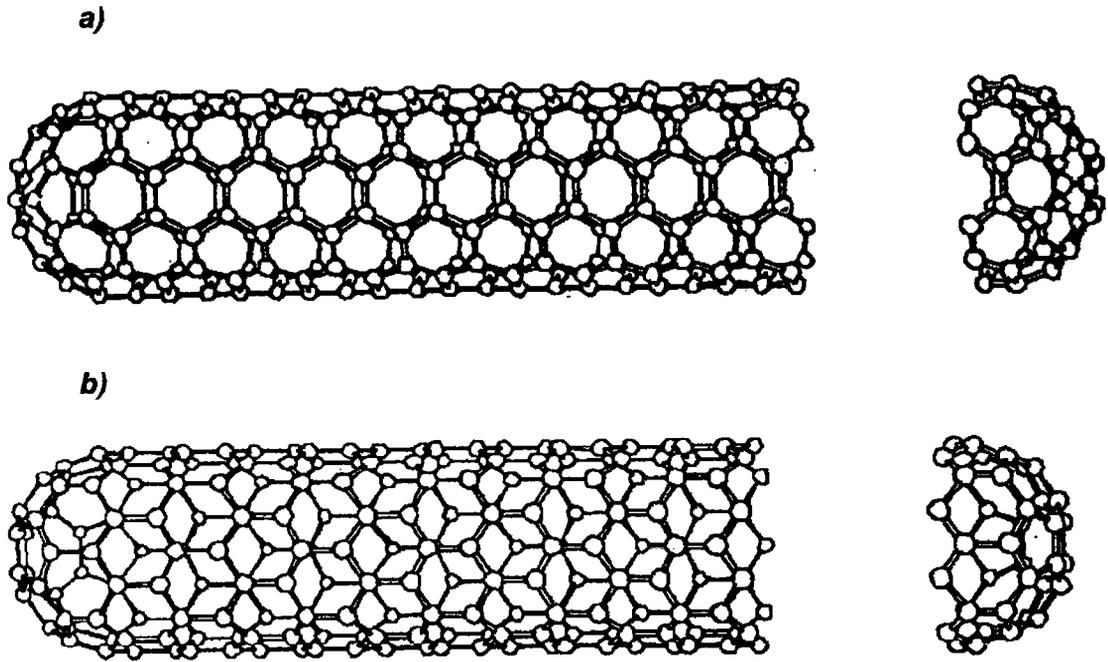


Figure 1.9: a) Tubule Armchair (5,5). b) Tubule Zigzag (9,0) [Dresselhaus M.S. (1995)].

Dans chacun des deux types de tubules représentés ici, les extrémités des cylindres peuvent être fermées par des « capuchons ». Ces hémisphères sont obtenues en coupant une molécule de fullerène en deux parties [Dresselhaus M.S. (1995)]. Dans le cas présent il s'agit de tubules (5,5) et (9,0) qui ont un diamètre de environ 0.7nm. Sur un lot de 60 nanotubes simples, Iijima a déterminé que le plus petit diamètre observable sur ses échantillons était du même ordre que celui des tubules (5,5) et (9,0)[Iijima S. (1993)], ce qui indique que le plus petit nanotubule devrait avoir un diamètre supérieur ou égal à 0.7nm.

1.3.3. Circonférence, Diamètre, Angle Chiral.

Le module du vecteur chiral est directement relié au diamètre d_t puisque le module du vecteur chiral $\|\vec{C}_h\|$ est égal à la circonférence du tube: $\pi d_t = \|\vec{C}_h\|$. De la même façon, l'angle chiral θ entre la direction \vec{a}_1 des tubules zigzag et le vecteur chiral d'un tube quelconque est entièrement déterminé par le couple (n,m): $\|\vec{C}_h\| \|\vec{a}_1\| \cos\theta = \vec{C}_h \cdot \vec{a}_1$. Les principaux paramètres physiques des nanotubes peuvent être résumés dans le tableau 1.1:

<i>Paramètre</i>	<i>Symbole</i>	<i>Expression</i>	<i>Valeur</i>
Distance carbone-carbone	a_0		0.1421 nm
Module des vecteurs de base du réseau direct	a	$a = a_0\sqrt{3}$	0.246 nm
Vecteurs de base du réseau direct	\vec{a}_1 et \vec{a}_2	$\begin{cases} \vec{a}_1 = 0\vec{e}_x + a\vec{e}_y \\ \vec{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{e}_x + \frac{1}{2}a\vec{e}_y \end{cases}$	Dans le système de coordonnées cartésiennes de la figure 1.8
Vecteur Chiral	\vec{C}_h	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$	Tubule déterminé par le couple (n,m)
Diamètre du tubule	d_t	$d_t = \frac{\ \vec{C}_h\ }{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a$	
Angle chiral	θ	$\cos\theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq \theta \leq 30^\circ$

Tableau 1.1: Principales caractéristiques physiques des nanotubes graphités, pouvant être déduites du vecteur chiral.

1.4. Conditions aux Limites sur La Périphérie du Tubule.

Le modèle du graphène ne suffit pas à décrire les propriétés électroniques des nanotubes. Il faut introduire une condition géométrique satisfaite par la fonction d'onde électronique, imposée par les nouvelles conditions aux limites du corps.

1.4.1. Conditions de Born Von Karman.

Lorsqu'on néglige les effets de bord, c'est à dire lorsqu'on suppose que la hauteur du tube est beaucoup plus grande que le diamètre, le nanotube est un système qui possède la symétrie cylindrique. On doit retrouver cette symétrie au niveau de la fonction d'onde électronique de Bloch du système, ce qui se traduit par la relation:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.33)$$

Le vecteur chiral ayant pour expression $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, en remplaçant la fonction de Bloch par l'expression (1.6) la relation (1.33) devient:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{C}_h)} \quad (1.34)$$

Soit encore, la fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{C}_h)} = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} \quad (1.35)$$

En comparant les relations (1.33) et (1.35), on déduit de la condition de périodicité de Born Von Karman, la relation vérifiée par les vecteurs \vec{k} et \vec{C}_h :

$$\boxed{e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} = 1} \quad (1.36)$$

Cette relation fondamentale peut encore se mettre sous la forme, avec m entier:

$$\boxed{\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi m} \quad (1.37)$$

La relation (1.37) est de toute première importance dans l'étude des propriétés électroniques des nanotubes. Elle constitue une relation de contrainte entre les composantes k_x et k_y du vecteur d'onde électronique. Le graphène étant un système à deux degrés de liberté, la relation (1.37) entraîne une réduction de la dimensionnalité. Les nanotubes sont, au moins pour les faibles diamètres, des systèmes quantiques quasi-un-dimensionnels (Q-1-D). Cette réduction de la dimensionnalité, analogue à celle qu'on observe dans les systèmes quantiques confinés [Li Q.P. (1991)] doit entraîner de profondes différences entre les propriétés électroniques du graphène et celles des tubules, que nous étudierons dans les chapitres suivants.

1.4.2. Zone de Brillouin (2-D) des Nanotubes.

La zone de Brillouin du graphène (2-D) est hexagonale plane. Le vecteur d'onde \vec{k} possède deux composantes k_x et k_y , indépendantes, qui peuvent prendre toutes les valeurs permises appartenant à la première zone de Brillouin. Dans le cas des nanotubes, il en est tout autrement puisque la contrainte (1.37) permet d'exprimer une composante de \vec{k} en fonction de l'autre et du couple d'indices (n,m) caractéristique du tube. Cette relation, qu'on peut encore écrire sous la forme $h(k_x, k_y) = \text{cste}(n,m)$, étant linéaire, **les valeurs permises du vecteur d'onde \vec{k} de l'électron dans le tube décrivent des droites parallèles dans la première zone de Brillouin hexagonale du graphène.**

D'après la relation (1.37), ces droites parallèles sont distantes de la quantité:

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\|\vec{C}_h\|} \quad (1.38)$$

Certains auteurs [Saito R. (1992)] choisissent plutôt une zone de Brillouin rectangulaire, correspondant à une cellule unité du réseau direct plus large et de forme rectangulaire, contenant quatre atomes au lieu de deux comme dans le cas du graphène. Ce choix n'entraîne pas de différence notable dans l'étude des propriétés électroniques des tubules, si ce n'est une simplification des domaines de variations des composantes de \vec{k} , puisque dans ce cas les droites permises parallèles ont toutes la même longueur. La cellule de Brillouin rectangulaire correspond à un traitement (1-D) des relations de dispersion des nanotubes, la cellule unité directe (1-D) contenant quatre atomes de carbone la cellule réciproque correspondante est plus petite que celle du graphène et également rectangulaire. Cependant, quelle que soit la description utilisée - (1-D) ou (2-D) - c'est la zone de Brillouin du graphène qui garde une importance prépondérante, par le rôle joué par la position des droites permises par rapport au coin K. Nous discuterons toujours les différentes propriétés électroniques des tubules par rapport à la représentation (2-D), même si nous utilisons indifféremment une expression de la densité des états électroniques déduite de la zone (1-D) ou (2-D).

Exprimons maintenant la quantité (1.38) dans le cas limite des tubules zigzag et armchair et représentons la zone de Brillouin pour quelques exemples.

1.4.2.1. Cas des Tubules ZigZag: $(n, 0)$.

Les tubules zigzag sont caractérisés par un couple d'entiers (n,m) tels que $m = 0$, soit $n(1,0)$. D'après le système d'axes cartésiens de la figure 1.8, on peut écrire: $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 = n_y a \vec{e}_y$, et $\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 = k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y$, avec n_y le nombre d'atomes de carbone sur la circonférence du tubule. Le produit scalaire $\vec{C}_h \cdot \vec{k}$ se met, en fonction des bases choisies pour l'exprimer, sous les deux formes suivantes:

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{k} &= (k_x \vec{e}_x + k_y \vec{e}_y) \cdot n_y a \vec{e}_y \\ &= n_y k_y a \end{aligned} \quad (1.39)$$

et:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k} = (k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2) \cdot n_y \vec{a}_1 \quad (1.40)$$

D'après la propriété (1.3) des vecteurs de base du réseau réciproque et du réseau direct, la relation (1.40) devient:

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{k} &= k_1 n_y \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 \\ &= 2\pi n_y a k_1 \end{aligned}$$

la relation (1.37) peut dans ce cas prendre les deux formes équivalentes suivantes:

$$\boxed{2m\pi = n_y k_y a \Rightarrow k_y^m = \frac{m 2\pi}{n_y a}} \quad (1.41)$$

et

$$\boxed{2m\pi = 2\pi n_y k_1 \Rightarrow k_1^m = \frac{m}{n_y}} \quad (1.42)$$

Ces relations définissent de manière équivalente les droites $k_y = \text{cste} = k_y^m$ et leurs positions dans la zone de Brillouin du graphène, et par conséquent, les valeurs permises de k_x ou k_2 (le long des droites parallèles) dans la première zone de Brillouin des tubules zigzag $n(1,0)$. Les relations (1.41) et (1.42) permettent d'écrire les composantes de tout vecteur d'onde \vec{k} permis, dans la base cartésienne et dans la base réciproque:

$$\vec{k}^m = \begin{pmatrix} m \\ n_y \\ k_2 \end{pmatrix}_{\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}} \quad \text{et} \quad \vec{k}^m = \begin{pmatrix} k_x \\ m 2\pi \\ n_y a \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_x, \vec{e}_y\}} \quad (1.43)$$

m est un nombre entier qui peut varier entre 0 et n_y dans le schéma d'une zone de Brillouin rectangulaire, correspondant à quatre atomes par cellule unité du réseau direct. Dans le schéma de zone hexagonale que nous utilisons, on détermine l'ensemble des valeurs de m de la façon suivante:

La relation (1.42) indique que la composante k_1 de \vec{k} selon le vecteur \vec{b}_1 , peut prendre $m+1$ valeurs (en incluant $m=0$) appartenant à l'intervalle $[0, \|\vec{b}_1\|]$ et telles que, chaque droite permise coupe l'axe $\Gamma B_1=2\Gamma M$ en n_y intervalles de longueurs identiques et égales à $\frac{\Gamma B_1}{n_y}$.

Les valeurs de k_y autorisées appartiennent à la première zone de Brillouin. Dans la représentation (2-D), on les détermine par les projections des n_y+1 droites permises sur la zone hexagonale du graphène (la droite passant par le point Γ devant toujours être prise en compte). Le nombre de droites projetées dépend du choix de la zone de Brillouin. Si on décide d'utiliser la zone hexagonale du graphène, il est plus intéressant de choisir, pour les calculs, une base du réseau réciproque composé des vecteurs $\vec{b}'_1 \equiv \vec{b}_1$ et \vec{b}'_2 faisant entre eux un angle de 60° . (figure 1.4). On discutera des propriétés électroniques des tubules en examinant les droites permises dans les zones hexagonales telles qu'elles sont présentées sur les exemples des figures 1.11, 1.12 et 1.13. Les densités des états électroniques des tubules seront calculées de manière parfaitement équivalente au traitement (1-D) de Saito et al en utilisant la zone ayant pour origine le point Γ et pour base $\{\vec{b}_1, \vec{b}'_2\}$. La figure 1.10 montre l'équivalence entre les sommations sur les valeurs de \vec{k} possibles sur chacune des bases réciproques $\{\vec{b}_1, \vec{b}'_2\}$ ou $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2\}$:

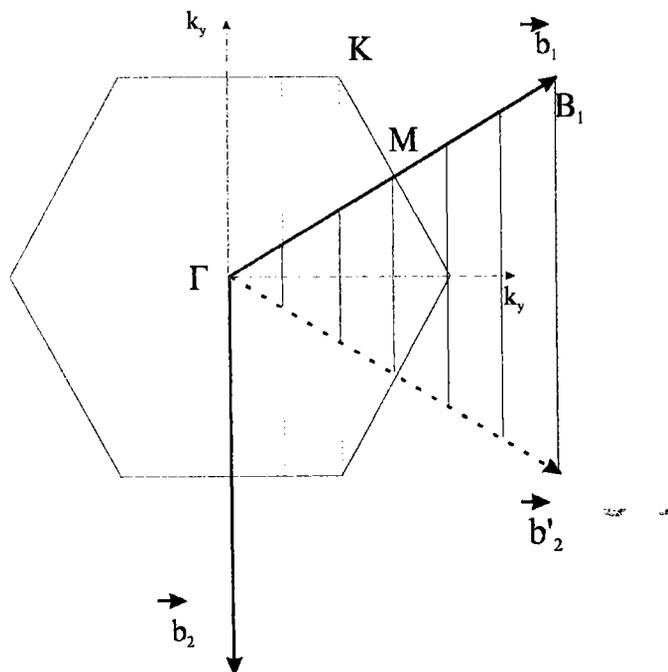


Figure 1.10 : Zone de Brillouin du graphène et droites permises d'un tubule $(n,0)$ en représentation (2-D).

On peut indifféremment sommer sur les états appartenant aux droites continues ou aux droites en pointillés (la partie commune est continue). Le nombre de droites permises dans la zone hexagonale est donné par la dernière droite commune aux deux secteurs (quatre droites dans l'exemple avec celle qui passe par Γ).

De la relation (1.38), on peut déduire la distance qui sépare chaque droite $k_y = cste = k_y^m$ dans la zone de Brillouin (2-D) du graphène:

$$\Delta k_y = \frac{2\pi}{N_y a} \tag{1.44}$$

Le nombre de droites permises dans chaque demi-zone de Brillouin (2-D) est donnée, d'après la figure 1.10, par le plus petit nombre entier N proche de la quantité: $\frac{\|\vec{b}_1\|}{2 \cos\left(\theta^{rec} - \frac{\pi}{2}\right) \times \Delta k_y}$ soit, E

désignant la partie entière :

$$N = E \left[\frac{\|\vec{b}_1\|}{2 \cos\left(\theta^{rec} - \frac{\pi}{2}\right) \times \Delta k_y} \right] \tag{1.45}$$

1.4.2.2. Représentations graphiques des zones de Brillouin de quelques tubules (n,0).

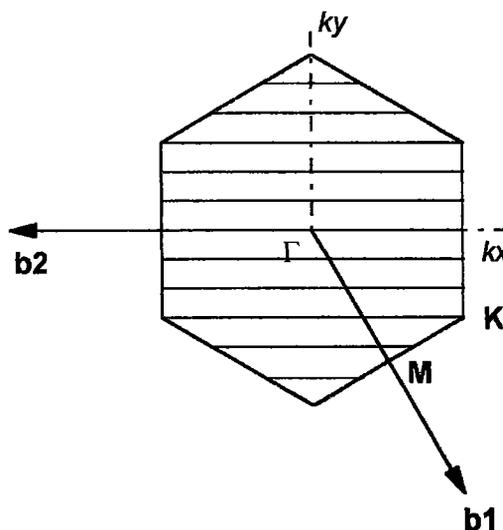


Figure 1.11 : Zone de Brillouin (2-D) du tubule zigzag (9,0). $n_y = 3.q$ avec $q = 3$, n_y est impair et multiple de trois. Il y a 6 droites $k_y = cste$ permises dans chaque demi-zone de Brillouin du graphène, dont au moins une passe par le point K, conférant à ce type de tubule un caractère métallique.

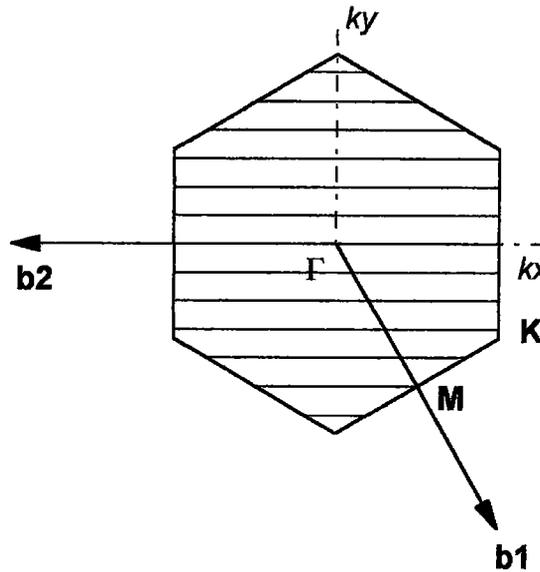


Figure 1.12: Zone de Brillouin (2-D) du tubule zigzag (10,0). $n_y = 3.q + 1$ est pair avec $q = 3$. Il y a 7 droites $k_y = \text{cste}$ permises dans la demi-zone de Brillouin du graphène. Aucune droite permise ne passe par le coin K. Celle qui s'en rapproche le plus correspond à $m = 3$ et est située au-dessus de K. Ce type de tubule est semiconducteur.

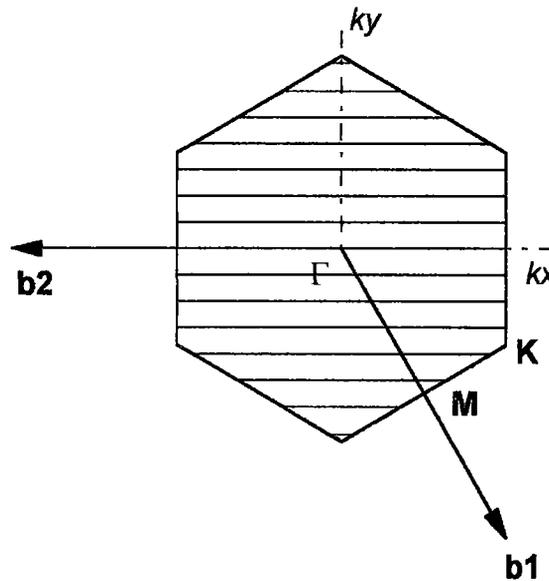


Figure 1.13 : Zone de Brillouin (2-D) du tubule zigzag (11,0). $n_y = 3.q - 1$ est impair avec $q = 4$. Il y a 8 droites $k_y = \text{cste}$ permises dans la demi-zone de Brillouin du graphène. Aucune droite permise ne passe par le coin K. Celle qui s'en rapproche le plus correspond à $m = 4$ et est située en-dessous de K. Ce type de tubule est semiconducteur.

1.4.2.3. Cas des Tubules Armchair : (n, n) .

La situation des tubules armchair est plus simple. Dans le système d'axes cartésiens de la figure 1.7, on peut former un tubule armchair en prenant un vecteur chiral de la forme: $\vec{C}_h = 2n_x \vec{a}_2 - n_x \vec{a}_1$, avec n_x le nombre d'atomes sur la circonférence du tubule. (on peut aussi

changer d'axes cartésiens pour mettre le vecteur chiral sous la forme $\vec{C}_h = n_x \vec{a}_2 + n_x \vec{a}_1$, cela est sans importance ici). Par construction, ce vecteur chiral est porté par l'axe cartésien des x et peut s'écrire sous la forme:

$$\vec{C}_h = n_x \sqrt{3} a \vec{e}_x \quad (1.46)$$

La condition de périodicité devient dans le cas des tubules armchair: $2\pi m = \vec{k} \cdot \vec{C}_h = n_x k_x \sqrt{3} a$ que l'on peut mettre sous la forme:

$$\boxed{k_x^m = \frac{m}{n_x} \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}} \quad (1.47)$$

Cette relation définit les droites permises $k_x = \text{cste} = k_x^m$ et leurs positions dans la zone de Brillouin du graphène, et par conséquent, les valeurs permises de k_y (le long des droites parallèles) dans la première zone de Brillouin des tubules armchair $n(1,1)$. La relation (1.47) permet d'écrire les composantes de tout vecteur d'onde \vec{k} permis, dans la base cartésienne :

$$\vec{k}^m = \begin{pmatrix} \frac{m}{n_x} \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \\ k_y \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_x, \vec{e}_y\}} \quad (1.48)$$

Comme précédemment, m est un nombre entier qui peut varier entre 0 et n_x dans le schéma d'une zone de Brillouin rectangulaire, comme dans le schéma d'une zone hexagonale:

La relation (1.48) indique que la composante k_x de \vec{k} selon le vecteur \vec{e}_x , peut prendre n_x+1 valeurs (en incluant $m=0$) appartenant à l'intervalle $\left[0, \frac{\|\vec{b}_2\|}{2}\right]$ et telles que, chaque droite permise

coupe l'axe k_x en n_x points séparés par des intervalles de longueurs identiques et égales à $\frac{\|\vec{b}_2\|}{2n_x}$. On

en déduit que, contrairement au cas du tubule zigzag, il y a $2n_x+1$ droites permises dans la zone complète, que n_x soit pair ou impair, la droite passant par le point $k_x=0$ devant être prise en compte. Nous présentons deux exemples de zones de Brillouin sur les figures 1.14 et 1.15.

De la relation (1.48), on peut déduire la distance qui sépare chaque droite $k_x = \text{cste} = k_x^m$ dans la zone de Brillouin du tubule:

$$\Delta k_x = \frac{1}{N_x} \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \quad (1.49)$$

1.4.2.4. Représentations graphiques des zones de Brillouin (2-D) (n,n) .

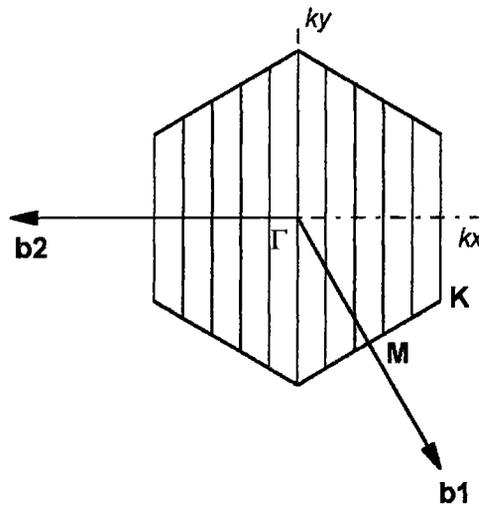


Figure 1.14: Zone de Brillouin (2-D) du tubule armchair (5,5). $n_x = 5$ est impair. Il y a $n_x+1 = 6$ droites $k_x = \text{cste}$ permises dans chaque demi-zone de Brillouin du graphène. La droite permise $m = 5$ passe par le coin K. Ce type de tubule est métallique.

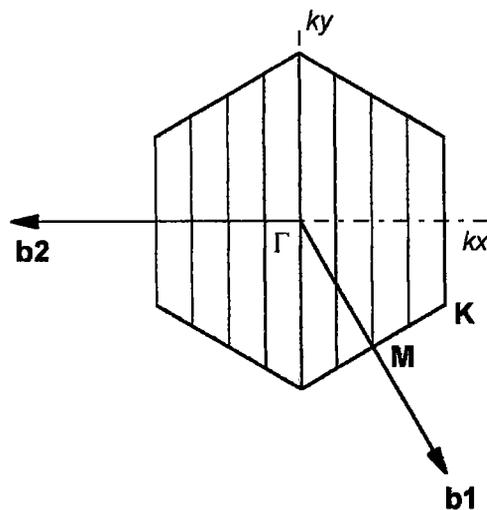


Figure 1.15: Zone de Brillouin (2-D) du tubule armchair (4,4). $n_x = 4$ est pair. Il y a $n_x+1 = 5$ droites $k_x = \text{cste}$ permises dans chaque demi-zone de Brillouin du graphène. La droite permise $m = 4$ passe par le coin K. Ce type de tubule est métallique.

1.4.2.5. Tableau récapitulatif.

Nous rassemblons les principaux résultats relatifs aux zones de Brillouin (2-D) des tubules graphités de type zigzag et armchair dans un tableau :

Famille	Sous-famille	Nombre d'atomes sur la circonférence	Vecteurs d'onde permis	Distance entre les droites permises	Nombre de droites permises dans la demi-zone du graphène	Droite la plus proche du coin K	Position de cette droite par rapport au coin K	Nature du corps
Zigzag $n_y(1,0)$	3q	n_y	$\vec{k}^m = \begin{pmatrix} k_x \\ \frac{m 2\pi}{n_y a} \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_x, \vec{e}_y\}}$	$\Delta k_y = \frac{2\pi}{n_y a}$	$N = E \left[\frac{k_{y\max}}{\Delta k_y} \right]$	la $q^{\text{ième}}$	Sur K	M
	3q-1	n_y				dans les trois cas.	En-dessous de K	SC
	3q+1	n_y					Au-dessus de K	SC
Armchair $n_x(1,1)$	aucune	n_x	$\vec{k}^m = \begin{pmatrix} \frac{m 2\pi}{n_x a\sqrt{3}} \\ k_y \end{pmatrix}_{\{\vec{e}_x, \vec{e}_y\}}$	$\Delta k_x = \frac{1}{n_x} \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}$	n_x+1	la $n_x^{\text{ième}}$	Sur K	M
					dans tous les cas	dans tous les cas	dans tous les cas	

Tableau 1.2 : Tableau résumant les principales caractéristiques de la zone de Brillouin (2-D) des nanotubes armchair et zigzag. M pour métallique, SC pour semiconducteur et E pour premier nombre entier inférieur.

1.4.2.6. Conclusion et discussion sur la zone de Brillouin (2-D) des tubules.

Dans le cas de la zone de Brillouin hexagonale du graphène, les bandes de valence et de conduction des électrons π sont dégénérées au coin K, ce qui confère au graphite un caractère semi-métallique, on parle aussi de semiconducteur à gap nul. En tout autre point, les bandes π sont séparées par un gap non nul (figure 1.6).

Dans le cas des nanotubes, ce point K conserve une importance capitale, puisque seules certaines valeurs du vecteurs d'onde de la zone de Brillouin du graphène sont permises. Ainsi la nature du nanotube dépend essentiellement de la position de ces droites par rapport au coin K, tant qu'on néglige les effets de la courbure.

Tous les tubules qui vérifient la condition de « métallicité » : $2n + m = 3q$ (ou q est un nombre entier) [Dresselhaus M.S. (1992)] ont une droite permise qui passe par K, ces tubules (n,m) sont métalliques. Remarquons que la condition de « métallicité » peut aussi s'écrire: $n - m = 3q$ [Mintmire J.W. (1995)].

Les tubules armchair (n,n) vérifient tous cette relation et sont par conséquent métalliques [Hamada N. (1992) ; Saito R. (1992) et Yi J-Y. (1993)]. L'examen des précédentes figures de zones de Brillouin montre que les tubules zigzag $(3q,0)$ correspondent aussi au cas de métallicité.

En revanche, si aucune droite permise ne passe par K, il n'y a plus de points de dégénérescence entre les bandes de conduction et de valence des électrons π , dans la zone de Brillouin du graphène. Le corps est alors semiconducteur et son gap varie inversement avec le diamètre du tubule [Hamada N. (1992) ; Saito R. (1992) et Yi J-Y. (1993)].

L'examen des zones de Brillouin des tubules zigzag $(n,0)$ permet de dégager les points intéressants suivants : on peut identifier trois « sous-familles » selon que n vérifie les relations :

- $n = 3q$: La droite permise la plus proche du coin passe par K.
- $n = 3q + 1$: La droite permise la plus proche du coin est au-dessus de K.
- $n = 3q - 1$: La droite permise la plus proche du coin est en-dessous de K.

Cette nouvelle catégorisation aura une grande importance dans l'étude des propriétés électroniques des tubules soumis à des déformations uniaxiales, qui sera abordée au chapitre IV.

On peut, de manière équivalente au niveau des calculs, considérer une zone de Brillouin rectangulaire [Saito R. (1992)], qui correspond à un traitement (1-D) des nanotubes.

1.4.3. Approche (1-D) des Nanotubes $(n,0)$ et (n,n) .

1.4.3.1. Cellule unité. Vecteur translation.

Lorsqu'on néglige les effets d'extrémités, un nanotube est un système à une dimension qui peut être décrit par une cellule unité (1-D) et un vecteur translation \vec{T} (figure 1.16). Cette cellule (1-D) est un rectangle ayant pour côtés le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur de translation (1-D) \vec{T} , perpendiculaire à \vec{C}_h , qui s'étend de l'atome de référence O au premier atome de même nature O'.

Le tubule défini par \vec{C}_h étant une structure (1-D), le vecteur de translation \vec{T} suffit à le décrire, par translation, autant de fois que cela est nécessaire, de la cellule unité (1-D).

Chaque hexagone du graphène contenant deux sites distincts, le nombre d'atomes de carbone par cellule unité (1-D) est de $2N$, avec N le nombre d'hexagones contenus dans la cellule. Les groupes de symétrie des nanotubes se rangent dans deux catégories [Dresselhaus M.S. et al (1995)] :

- Le groupe symmorphique : les opérations de symétrie telles que la rotation et la translation peuvent être exécutées de manière indépendante. Les nanotubes zigzag $(n,0)$ et armchair (n,n) font partie de cette catégorie.
- Le groupe non-symmorphique : par opposition au groupe précédent, les opérations de rotation et de translation doivent être conjuguées.

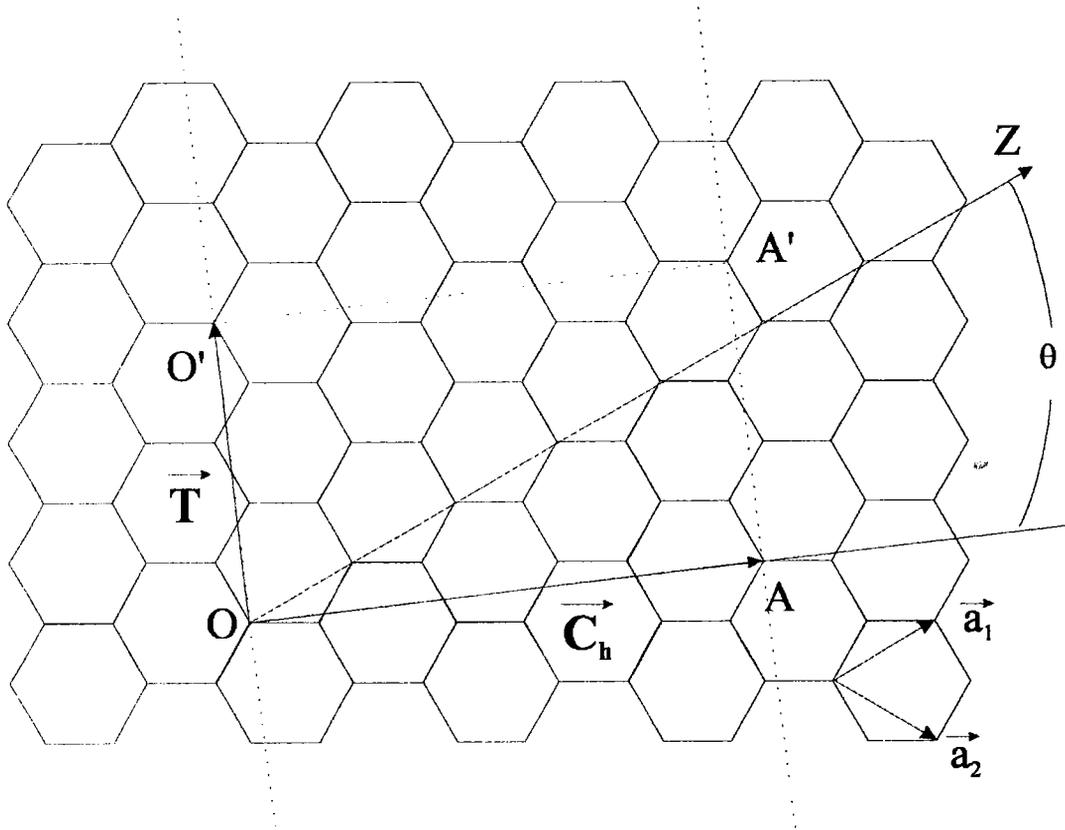


Figure 1.16 : Définition de la cellule unité (1-D) des nanotubes. Il s'agit du rectangle en pointillés, ayant pour cotés le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur de translation (1-D) \vec{T} , perpendiculaire à \vec{C}_h . La figure correspond à un nanotube $(3,2)$. La droite OZ correspond aux tubules zigzag, θ est l'angle chiral.

Dans le cas des nanotubes zigzag, le vecteur chiral est confondu avec la droite OZ et il s'écrit $\vec{C}_h = n\vec{a}_1$. Le vecteur de translation de la cellule unité (1-D) est perpendiculaire au vecteur précédent et a pour longueur $\sqrt{3}a$. La cellule unité comporte alors n hexagones et par conséquent

$2n$ atomes de carbone. Pour l'étude des propriétés électroniques, on peut restreindre le nombre d'hexagones de la cellule (1-D) à deux, comme l'indique la figure 1.17.

Dans le cas des nanotubes armchair, le vecteur chiral fait un angle θ égal à 30° par rapport à l'axe OZ et s'écrit $\vec{C}_h = n(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$. Le vecteur de translation de la cellule unité (1-D) est perpendiculaire au vecteur précédent et a pour longueur a . Comme dans le cas du nanotube zigzag, la cellule unité comporte n hexagones et par conséquent $2n$ atomes de carbone. Pour l'étude des propriétés électroniques, on peut en restreindre le nombre à deux, comme l'indique la figure 1.18.

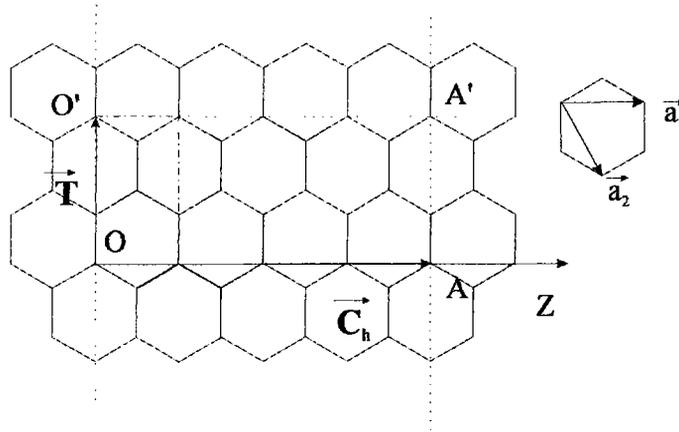


Figure 1.17 : En pointillés la cellule unité (1-D) du tubule zigzag (4,0) et en tirets-pointillés la cellule unité (1-D) réduite dont les vecteurs de base sont \vec{a}_1 et \vec{T} .

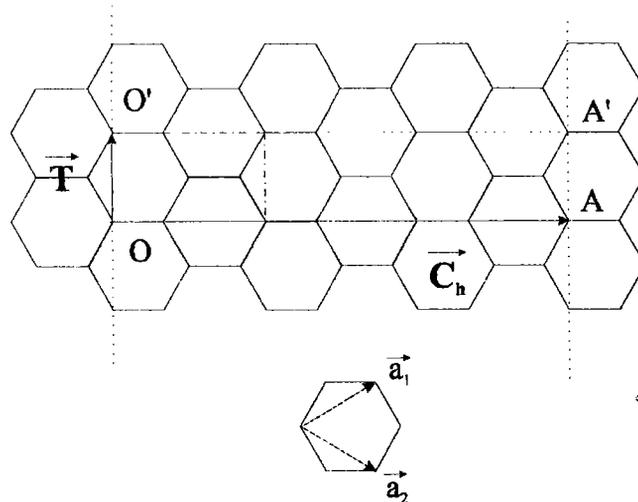
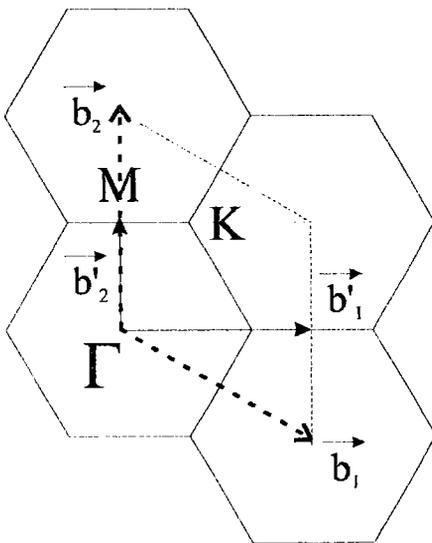


Figure 1.18 : En pointillés la cellule unité (1-D) du tubule armchair (3,3) et en tirets-pointillés la cellule unité (1-D) réduite dont les vecteurs de base sont $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ et \vec{T} .

1.4.3.2. Réseau réciproque (1-D). Zone de Brillouin (1-D).

La cellule unité réduite - cellule limitée à deux hexagones - des tubules (n,n) et (n,0) étant rectangulaire, le réseau réciproque possède une base de vecteurs $\{\vec{b}'_1, \vec{b}'_2\}$ faisant entre eux un angle θ^{rec} de 90° . Ces vecteurs réciproques sont définis par les relations (1.2) et (1.3). La zone de Brillouin réduite (1-D) des tubules (n,n) et (n,0) est par conséquent elle aussi rectangulaire. Nous avons rassemblé, sur la figure 1.19, les zones de Brillouin (1-D) et (2-D) des nanotubes (n,n) et (n,0). On constate aisément sur cette figure que la zone de Brillouin (2-D) est deux fois plus grande que la zone de Brillouin (1-D). Il y a donc deux fois plus de valeurs permises de \vec{k} dans la zone (2-D), ce qui introduit un facteur multiplicatif 2 dans la densité des états électroniques par rapport à la situation (1-D).

a)



b)

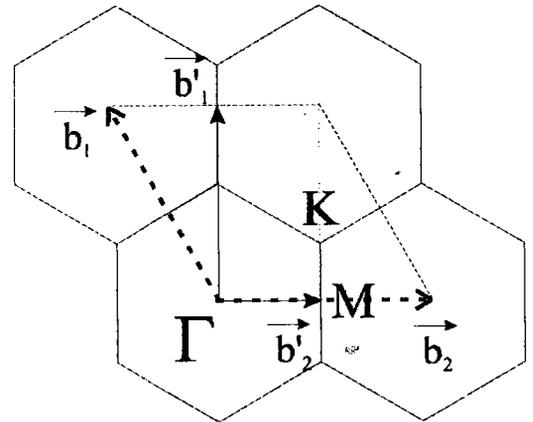


Figure 1.19 : Zones de Brillouin et vecteurs réciproques des tubules - a) zigzag (n,0) ; b) armchair (n,n) - (2-D) vecteurs en tirets et (1-D) vecteurs en trait continu.

D'après la figure précédente, les zones de Brillouin (1-D) étant rectangulaires, la composante k_x du vecteur d'onde peut prendre, dans le cas des tubules zigzag et sur les droites permises (m), les valeurs suivantes : $-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}}$. (k_x est parallèle à ΓM).

De la même façon, dans le cas des tubules armchair, k_y peut prendre les valeurs : $-\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}$. (k_y est perpendiculaire à ΓM).

1.4.3.3. Résumé.

On peut résumer les résultats essentiels concernant la cellule unité directe (1-D) des tubules zigzag (n,0) et armchair (n,n) dans le tableau suivant :

Chiralité : (n,m)	Diamètre	Base réduite	$\ \vec{T}\ $	Nombre d'atomes par cellule unité	Base réciproque réduite	Module des vecteurs réciproques
(n,n)	$na\sqrt{3}/\pi$	$(\vec{T}, \vec{a}_1 + \vec{a}_2)$	a	2n	$\{\vec{b}'_1, \vec{b}'_2\}$ $\theta^{\text{rec}} = 90^\circ$ (fig 1.19 b.)	$\ \vec{b}'_1\ = \sqrt{3}\ \vec{b}_1\ /2$ $\ \vec{b}'_2\ = \ \vec{b}_2\ /2$
(n,0)	na/π	(\vec{T}, \vec{a}_1)	$a\sqrt{3}$	2n	$\{\vec{b}'_1, \vec{b}'_2\}$ $\theta^{\text{rec}} = 90^\circ$ (fig 1.19 a.)	$\ \vec{b}'_1\ = \sqrt{3}\ \vec{b}_1\ /2$ $\ \vec{b}'_2\ = \ \vec{b}_2\ /2$

Tableau 1.3 : Caractéristiques essentielles de la cellule unité (1-D) des nanotubes zigzag et armchair.

1.5. Densité des Etats Electroniques π des Nanotubes (n,n) et (n,0).

De nombreux auteurs ont déjà publié les relations de dispersion (1-D) des électrons π [Mintmire J.W. (1992) ; Hamada N. (1992) ; Saito R. (1992) et Yi J-Y. (1993)] et les courbes de densité d'états électroniques des électrons π [Dresselhaus M.S. (1992) et Hamada N. (1993)] pour toutes les variétés de nanotubes. Les méthodes utilisées ont toujours pour point de départ le modèle « graphène » et les conditions de périodicité que nous avons déjà décrits. Les principaux résultats montrent que, selon leur chiralité \vec{C}_h , 1/3 des nanotubes (n,m) sont métalliques et 2/3 semiconducteurs. Nous ne faisons qu'indiquer dans ce paragraphe, les figures des densités d'états électroniques π des nanotubes, que nous avons calculées par la méthode des fonctions de Green. Pour pouvoir comparer ces courbes à celles déjà obtenues dans la littérature, nous n'avons pas pris en compte la courbure. Les détails concernant la méthode de calcul seront développés au chapitre III.

1.5.1. DOS des Tubules (n,n) .

Les tubules armchair (n,n) vérifient tous la relation de métallicité $2n + m = 3q$ et sont toujours métalliques, quel que soit leur diamètre. La figure 1.19 illustre cette propriété pour un tubule $(5,5)$. Ce DOS, présentant des discontinuités de type Van Hove, est caractéristique d'un système (1-D). Il n'y a aucune valeur de l'énergie interdite, le corps est donc métallique. La densité d'états électroniques des électrons π au voisinage du niveau de Fermi $E_F \approx 0$ est importante comparée à celle du graphène (figure 1.7). La courbure n'est pas prise en compte.

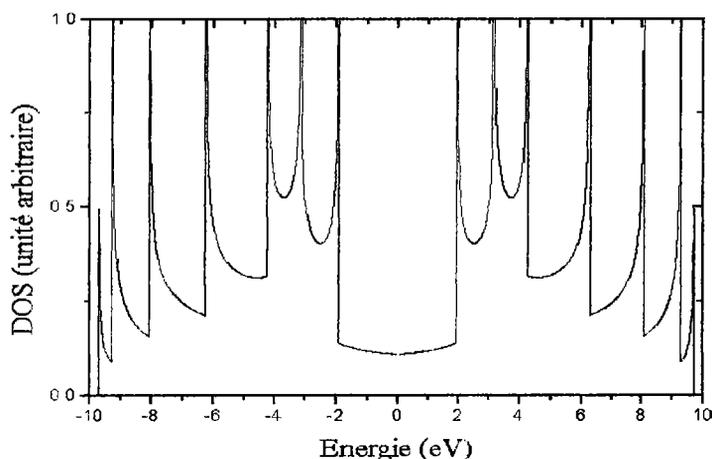


Figure 1.20: Densité d'états électroniques par site des électrons π du tubule armchair $(5,5)$. Ce corps est métallique et la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi $E_F \approx 0$ est plus importante que dans le cas du graphène.

1.5.2. DOS des Tubules $(n,0)$.

Le cas des nanotubes zigzag est plus intéressant que celui des tubules armchair car il offre deux types de propriétés, selon que $n = 3q$ ou $n \neq 3q$ (avec q un nombre entier).

1.5.2.1. DOS des tubules zigzag $(3q,0)$.

Parmi les tubules zigzag, seuls les $(3q,0)$ vérifient la condition $2n + m = 3q$ et sont métalliques, tant qu'on n'introduit pas la courbure qui a pour effet d'ouvrir un gap non négligeable dans la densité des états électroniques π du tubule, au moins aux faibles diamètres. La figure 1.20 montre le DOS du tubule $(9,0)$ calculé par la méthode des fonctions de Green, sans introduction de la courbure. Cette courbe est identique à celle obtenue par Dresselhaus et al [Dresselhaus M.S. (1992)], tant qu'on néglige la courbure. La présence de singularité du type Van Hove dans la densité des états met en évidence le caractère (1-D) des nanotubes.

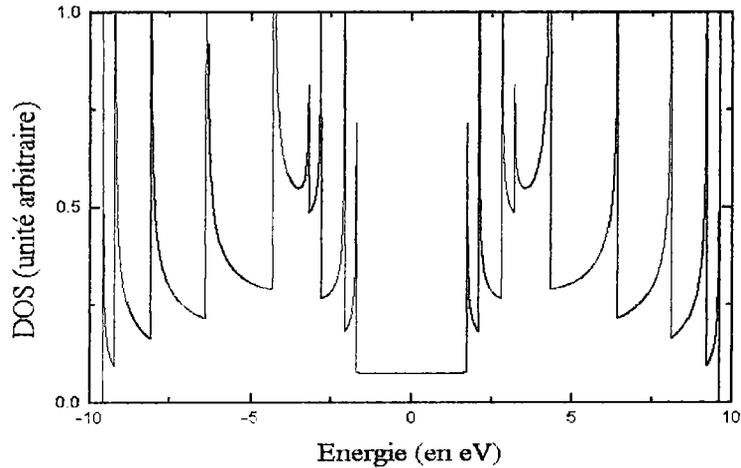


Figure 1.21: Densité d'états électroniques par site des électrons π du tube zigzag (9,0). Ce corps est métallique et la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi $E_F \approx 0$ est plus importante que dans le cas du graphène.

1.5.2.2. Dos des tubes zigzag $(3q+1,0)$ et $(3q-1,0)$.

Aucun de ces deux types de tubes zigzag ne vérifie la condition de « métallité ». La densité des états électroniques π , présente un domaine de valeurs d'énergie interdites ($\rho(E) = 0$), illustrant le caractère semiconducteur de ces tubes. La figure 1.21 présente le DOS du tube (10,0). La courbe et la valeur du gap sont identiques à celles obtenues par Dresselhaus et al [Dresselhaus M.S. (1992)], tant qu'on néglige la courbure.

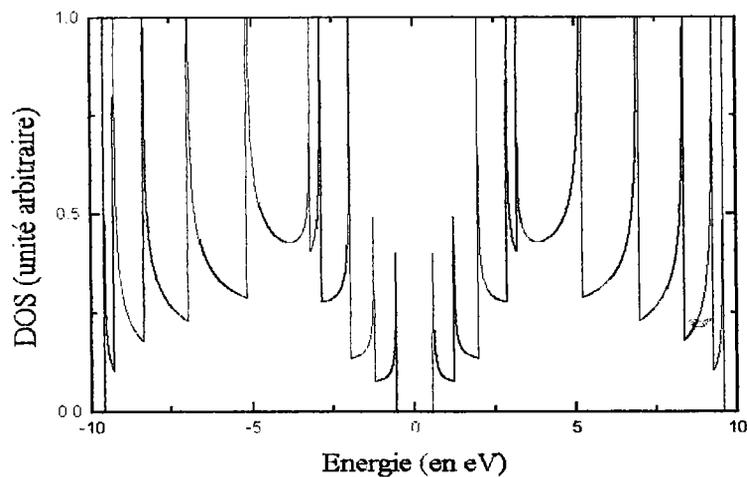


Figure 1.22: Densité d'états électroniques par site des électrons π du tube zigzag (10,0). Ce corps est semiconducteur; la densité d'états présente au voisinage du niveau de Fermi $E_F \approx 0$, une bande d'énergies interdites de valeur $E_g = 1.12$ eV.

1.6. Conclusion.

Les principales propriétés électroniques des nanotubes graphités (n,m) s'interprètent dans le cadre du modèle « graphène » et des conditions aux limites périodiques à la circonférence du tube. Cette contrainte sélectionne les valeurs permises du vecteur d'onde \vec{k} dans les zones de Brillouin hexagonale du graphène (2-D) ou rectangulaire (1-D). Ces valeurs autorisées décrivent des droites parallèles, distantes de $\Delta k = \frac{2\pi}{\|\vec{C}_h\|}$.

Au niveau du calcul des propriétés électroniques des nanotubes, les représentations (2-D) et (1-D) sont équivalentes. En revanche la discussion physique sur la position des droites permises par rapport au coin K de la zone de Brillouin du graphène n'est enrichissante et n'a d'intérêt que dans le cadre du schéma (2-D).

Les propriétés électroniques des nanotubes sont ainsi fortement liées à celles du graphène (2-D), de par la position des droites permises par rapport au coin K de la zone de Brillouin du graphène. Si aucune droite permise ne passe par le coin de la zone - c'est le cas lorsque la condition de métallicité $2n + m = 3q$ n'est pas vérifiée - le tube est semiconducteur avec un gap relativement élevé selon le diamètre du tube. Cette possibilité d'obtenir des corps dont la propriété métallique ou semi-conductrice peut être réglée par la chiralité (n,m) est un changement tout à fait remarquable par rapport à la situation du graphène semi-métallique.

Les courbes représentant la densité des états électroniques π des nanotubes, montrent des singularités de type $\frac{1}{\sqrt{|E-E_i|}}$, caractéristiques d'un système (1-D). Les électrons peuvent être considérés comme confinés « dans » la paroi du tube.

L'examen de la zone de Brillouin des nanotubes zigzag $(n,0)$ permet de distinguer trois « sous-familles » selon que $n = 3q+1$; $3q-1$ ou $3q$. Le comportement remarquable de ces familles sous l'action de contraintes uniaxiales sera étudié en détail au chapitre IV.

Dans le cas des tubes zigzag $(3q,0)$, on obtient un gap nul même aux petits diamètres lorsqu'on néglige les effets de la courbure. On se propose au chapitre suivant, d'élaborer un potentiel de déformation perturbatif, pour prendre en compte de façon semi-empirique l'effet de la courbure sur les propriétés électroniques des nanotubes, lorsque le diamètre est inférieur à trois ou quatre nanomètres.

2. Potentiel de Déformation.

2.1. Introduction.

Nous avons indiqué au premier chapitre, quelques figures de DOS des nanotubules obtenus par la méthode des fonctions de Green, lorsqu'on néglige l'effet de la courbure. Nous nous proposons dans ce deuxième chapitre, d'établir un potentiel empirique perturbatif, inspiré de la mécanique des milieux continus, pour incorporer les effets de la courbure du plan de graphite (2-D) dans le traitement des propriétés électroniques des nanotubules.

Robertson et al [Robertson (1992)] ont déterminé l'énergie de déformation par atome pour un grand nombre de tubules. Ils ont utilisé, pour leur étude, plusieurs types de potentiels inter-atomiques empiriques tels que ceux introduits par Tersoff [Tersoff J. (1988 a) et (1988 b)] ou par Hamada et al [Hamada N. (1992)]. Ils ont aussi calculé la structure de bandes électroniques de ces tubules en utilisant une méthode LDF self-consistante (« Local Density Functional » [Mintmire J.W. (1992)]). Ils ont déduit par ces différentes méthodes, une loi de variation de l'énergie de déformation par atome en $1/d_1^2$ pour chaque type de tubule, et en ont tiré deux conséquences importantes. D'une part, leurs résultats soulignent la pertinence du modèle de plaque, dérivé de la mécanique des milieux continus, et d'autre part, il ressort de leurs calculs que l'énergie de déformation ne dépend pas de la chiralité.

Tomanek et al [Tomanek D. (1993)] ont montré que le cadre de la mécanique des milieux continus était satisfaisant pour estimer, avec une relative précision, l'énergie de déformation nécessaire à la création d'un tubule. Suivant une approche similaire à celle utilisée par Speck [Speck J.S. (1990)] dans l'étude de la graphitisation des noirs de carbone, ils ont considéré qu'un nanotubule pouvait être construit à partir d'une plaque - le plan de graphène - que l'on déforme pour obtenir un cylindre de diamètre d_1 . Selon l'approche adoptée, il a été tenu compte ou non de l'énergie nécessaire à la soudure des liaisons carbone-carbone aux extrémités libres de la plaque. Ces auteurs ont ainsi calculé une énergie de déformation pour un tubule donné en $1/d_1$, et par conséquent une énergie de déformation par atome de carbone en $1/d_1^2$. Tomanek et al estiment que cette approche « continue » des propriétés énergétiques est supérieure à celles qui utilisent des

potentiels locaux, connus pour ne pas reproduire correctement le coefficient de rigidité en flexion du graphène et du graphite.

La démarche que nous suivons ici est inspirée des travaux précédemment cités, mais aussi des études réalisées par Su et al [Su W.P., (1979, 1980)] sur la dimérisation du trans-polyacéthylène . On peut penser que le défaut d'alignement entre deux orbitales $2p^z$ ainsi qu'entre deux orbitales sp^2 de deux atomes proches voisins a une influence sur les propriétés électroniques des nanotubes. On peut imaginer l'existence d'une forme de couplage entre ces distorsions angulaires du réseau et les paramètres de transfert électroniques.

Nous proposons d'établir un potentiel empirique, qui permette de prendre en compte l'influence de la déformation liée à la courbure sur les liaisons σ et π , dans un Hamiltonien de liaisons fortes.

Nous présentons ainsi en première partie de ce chapitre, le traitement des propriétés électroniques du trans-polyacéthylène en incluant le couplage électron-phonon. Saito et al [Saito R. (1992)] et Mintmire et al [Mintmire J.W. (1992)] ont eu eux aussi recours à ce type d'approche, pour étudier d'éventuelles instabilités de Peierls dans le cas des nanotubes métalliques, sous l'action de la dimérisation.

Après avoir défini l'énergie élastique de déformation angulaire des liaisons σ , nous en proposons une forme adaptée à la géométrie des nanotubes zigzag et armchair. Nous exposons un modèle « continu » de nanotube zigzag, qui prend en compte la chiralité.

2.2. Polyacéthylène. Modèle SSH et Couplage Electron-Phonon.

Le modèle SSH (Su, Schrieffer et Heeger) a été proposé en 1979 [Su W.P. (1979 et 1980)] pour étudier les phénomènes de dimérisation dans le cas des molécules de trans-polyacéthylène.

Nous développons notre étude dans le cadre de ce modèle SSH, en utilisant la méthode des fonctions de Green détaillée en annexe A. Nous en déduisons une forme possible de notre potentiel de perturbation.

2.2.1.1. Structure du Polyacéthylène à l'ordre zéro.

Le polyacéthylène est une chaîne polymérisée, de composition $(CH)_n$, avec n typiquement de l'ordre de 10 à 40. On distingue deux configurations possibles : le trans-polyacéthylène (figure 2.1.a) et le cis-polyacéthylène (figure 2.1.b). Ces deux structures présentent une hybridation sp^2 des électrons de valence du carbone. Trois électrons participent à une liaison σ tandis que le

quatrième forme une liaison π . Comme dans le cas du graphène, il y a deux atomes par maille et les angles entre les différentes liaisons σ sont de 120° . La séparation entre les bandes σ et π est suffisamment importante pour qu'on puisse, en première approximation ne considérer que les électrons π dans une étude élémentaire des propriétés électroniques du trans-polyacéthylène. Les dimensions transversales (selon Oy) de la chaîne étant négligeables devant les dimensions linéaires (selon Ox), on peut considérer ce corps comme étant de dimension un. D'après la figure 2.2, (Ox) est axe de symétrie du trans-polyacéthylène. On peut construire la chaîne complète par translation du motif (CH) d'un vecteur $\vec{u} = 2a\vec{e}_x$ le long de l'axe de symétrie. Lorsqu'on ne tient pas compte de la dimérisation, a représente la distance à l'équilibre entre les abscisses x des groupes (CH) successifs et vaut : $a = a_0 \sqrt{3}/2$, avec $a_0 = 0.14\text{nm}$. La cellule unité a une longueur égale à $2a$ et les paramètres de transfert ont une périodicité égale elle aussi à $2a$ dans le cas du trans-polyacéthylène, seule configuration que nous étudierons. La cellule unité possède deux sites qui diffèrent uniquement de manière géométrique lorsqu'on néglige la dimérisation.

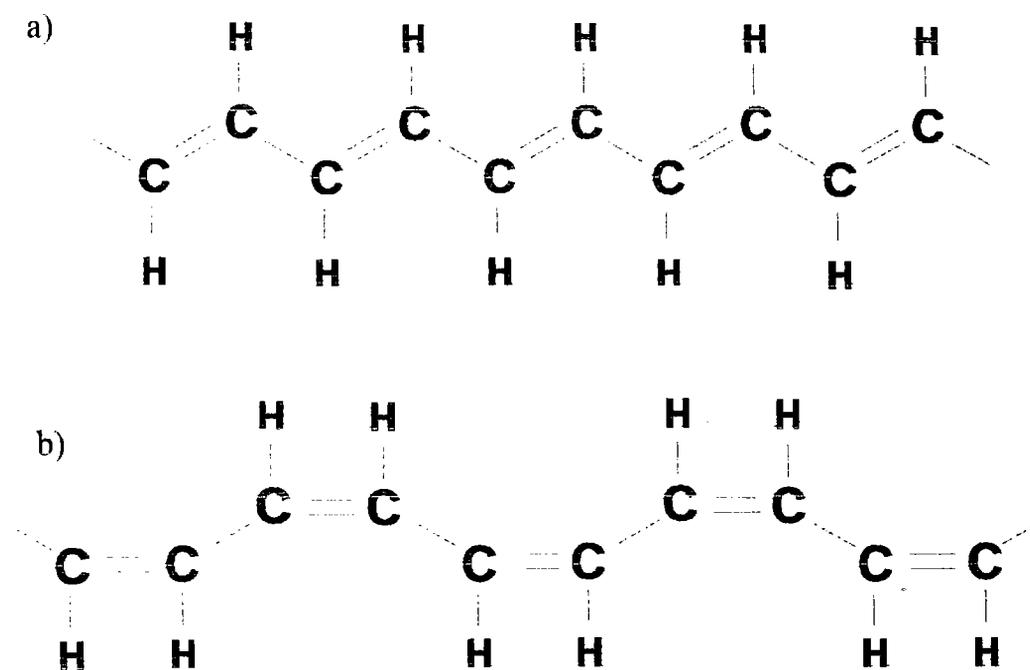


Figure 2.1 : a) Trans-polyacéthylène b) Cis-polyacéthylène.

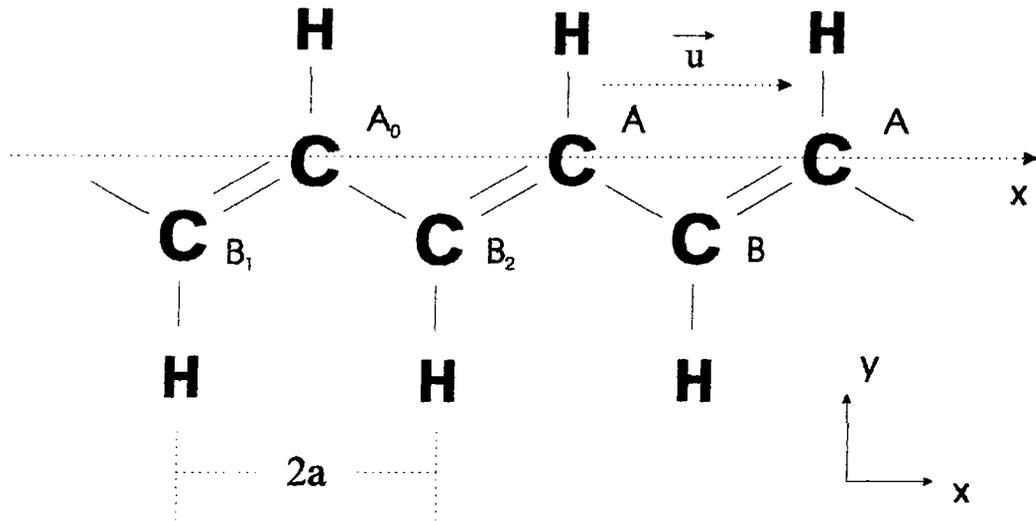


Figure 2.2 : Cellule unité (1-D) du trans-polyacétylène. On ne tient pas compte de la dimérisation et les deux types de sites géométriques sont dénommés A et B. Les longueurs de liaison C-C sont supposées de mêmes longueurs et la distance a qui sépare les abscisses de deux groupes (CH) consécutifs est de 0.12nm .

Avec la cellule directe (1-D) introduite précédemment, la zone de Brillouin s'étend de $\pi/2a$ à $-\pi/2a$:

$$\vec{k} = k_x \vec{e}_x \text{ et } k_x \in \left[-\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a} \right]$$

Le facteur de structure s'écrit:

$$f(k_x) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_1}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{B_2}} = e^{i\vec{k} \cdot (-a\vec{e}_x - b\vec{e}_y)} + e^{i\vec{k} \cdot (a\vec{e}_x - b\vec{e}_y)}, \text{ avec } \vec{k} = k_x \vec{e}_x \text{ on obtient :}$$

$$\boxed{f(k_x) = e^{-ik_x a} + e^{ik_x a} = 2 \cos k_x a} \quad (2.1)$$

2.2.1.2. Propriétés électroniques d'ordre zéro

Si on suppose que les atomes de carbone sont également espacés le long de la chaîne (1-D) - approximation d'ordre zéro -, on obtient, par la méthode des fonctions de Green, des relations de dispersion et un DOS caractéristiques d'un corps métallique. Les bandes de valence et de conduction du trans-polyacétylène sont dégénérées aux extrémités de la zone de Brillouin et le DOS ne présente aucune valeur de l'énergie E interdite (figures 2.2.3 et 2.2.4). La maille élémentaire du trans-polyacétylène possédant deux sites distincts, les développements exposés au premier chapitre et dans l'annexe A sont applicables à la fonction de Green du polyacétylène. A

l'ordre zéro, l'opérateur \hat{g}_0 du trans-polyacétylène s'écrit, avec \hat{H}_0 l'Hamiltonien mono-électronique de liaisons fortes d'ordre zéro:

$$\hat{g}_0 = [z\hat{I} - \hat{H}_0]$$

La projection de cet opérateur sur les fonctions d'onde de Bloch de la chaîne s'écrit, aux plus proches voisins :

$$(\mathbf{g}_0)_{\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z - \langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^A \rangle & -\langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle \\ -\langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle & z - \langle \psi_k^B | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Les énergies de site de la chaîne $E_0 = \langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^A \rangle = \langle \psi_k^B | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle$ pourront être posées égales à zéro sans nuire à la généralité des développements. Les termes de la diagonale sont sans importance dans la nature des relations de dispersion ou du DOS et sont simplement posés égaux à z. Les autres éléments sont complexes conjugués et s'écrivent :

$$\langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H_0 \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r$$

$$\text{soit : } \langle \psi_k^A | \hat{H}_0 | \psi_k^B \rangle = \sum_B e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H_0 \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r$$

L'expression du facteur de structure a été établie au paragraphe précédent. On posera t_0 l'intégrale de transfert entre plus proches voisins de la chaîne: $t_0 = \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H_0 \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r$.

La matrice (2.2) devient :

$$\boxed{(\mathbf{g}_0)_{\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z - E_0 & -2t_0 \cos k_x a \\ -2t_0 \cos k_x a & z - E_0 \end{pmatrix}} \quad (2.3)$$

On obtient la matrice de Green du trans-polyacétylène à l'ordre zéro par inversion de la matrice précédente, soit, en posant $E_0 = 0$:

$$\boxed{(\mathbf{g}_0)^{-1} = \frac{1}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a} \begin{pmatrix} z & 2t_0 \cos k_x a \\ 2t_0 \cos k_x a & z \end{pmatrix}} \quad (2.4)$$

On en déduit la fonction de Green d'ordre zéro du trans-polyacétylène, d'après (1.29) :

$$G^0(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)} \int_{1ZB} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a} dk_x \quad (2.5)$$

Ω/N est le volume de la cellule unité et vaut $L = 2a$ ici. La valeur de l'intégrale de transfert t_0 est celle utilisée par Su et al [Su W.P. (1980)] : $t_0 = 2.5\text{eV}$. Les valeurs propres $E^0(k_x)$ de l'Hamiltonien mono-électronique sont les pôles de (2.5) et nous permettent de représenter sur la figure 2.2, les courbes de dispersion du trans-polyacétylène qui présentent deux bandes symétriques par rapport à $E = 0$, car il y a deux sites géométriquement différents par cellule unité. Les valeurs de $E^0(k)$ sont données par :

$$E^0(k_x) = \pm 2t_0 \cos k_x a \quad (2.6)$$

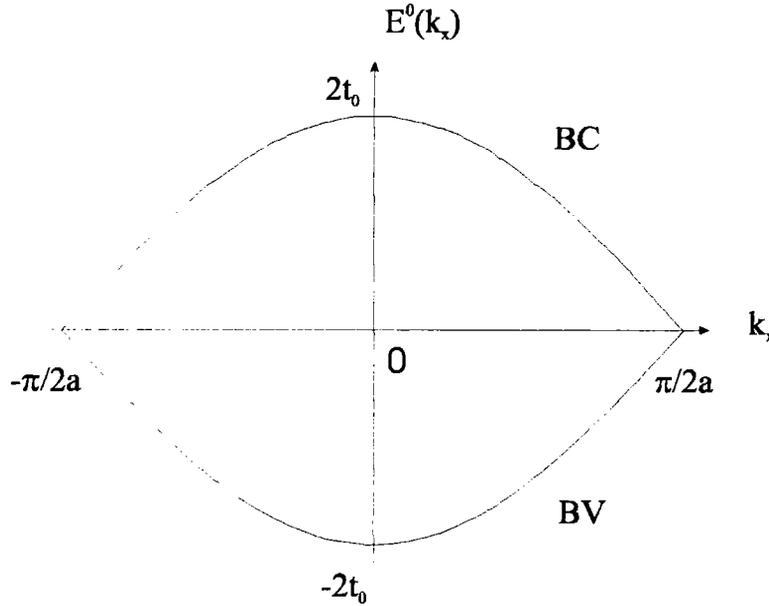


Figure 2.3 : Bandes d'énergies π du trans-polyacétylène. Lorsqu'on néglige la dimérisation, ce polymère (1-D) est métallique puisque les bandes de conduction (BC) et de valence (BV) sont dégénérées en $-\pi/2a$ et $\pi/2a$.

La densité des états électroniques π du trans-polyacétylène est obtenue à partir du prolongement de l'expression (2.5) :

$$G^{0\pm}(\vec{l}, \vec{l}, E \pm i\epsilon) = \frac{a}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{1ZB} \frac{E \pm i\epsilon}{(E \pm i\epsilon)^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a} dk_x \quad (2.7)$$

On en déduit l'expression de $\rho^0(E)$, la densité des états électroniques par site :

$$\rho^0(E) = \mp \frac{a}{\pi^2} \operatorname{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{IZB}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a} dk_x \right] \quad (2.8)$$

On peut donner une expression analytique de l'intégrale précédente par la méthode des résidus (cf annexe B), on obtient ainsi, d'après la formule (B.6.):

$$\rho^0(E) = \frac{\theta(|E - 2t_0|)}{\pi \sqrt{4t_0^2 - E^2}} \quad (2.9)$$

Nous représentons graphiquement cette densité des états électroniques π du trans-polyacétylène sur la figure 2.4 :

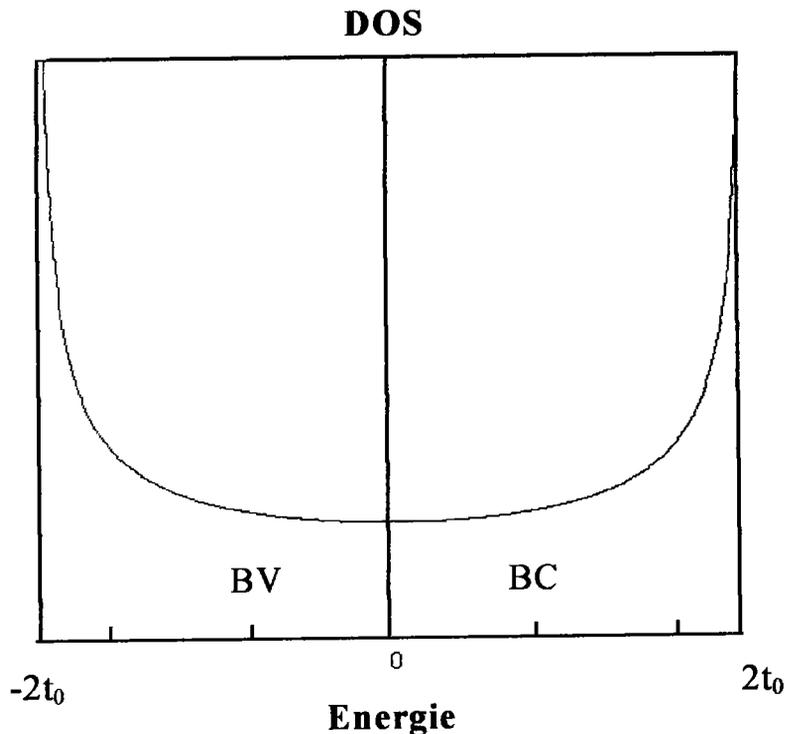


Figure 2.4 : Densité des états électroniques π du trans-polyacétylène par la méthode des fonctions de Green. Lorsque la dimérisation est négligée, la densité des états est caractéristique d'un corps métallique (1-D). La gamme des valeurs de E autorisées est de $4t_0$.

L'expérience infirme les propositions précédentes. En effet des mesures d'absorption dans l'infra-rouge révèlent une bande de valeurs interdites d'une étendue voisine de 2eV dans le spectre énergétique du trans-polyacétylène. Ce gap est le résultat d'une dimérisation des liaisons carbone-carbone, qui se traduit par une alternance de liaisons de longueurs différentes - d_n et d_{n+1} - telles que l'écart moyen entre ces longueurs est donné par $\xi = (1/2)|d_{n+1} - d_n|$, ξ est de l'ordre de 3 à 4pm. Ce phénomène de dimérisation, responsable de l'ouverture d'un gap dans la densité des états

électroniques du trans-polyacétylène, est un cas particulier d'instabilité de Peierls des corps métalliques (1-D) [Peierls R.E. (1955)].

Peierls a montré que des distorsions, du type précédent, introduisent une réduction de la symétrie du corps qui se traduit par une modification des bandes énergétiques $E(k)$. L'effet de la distorsion peut être traité comme une perturbation, c'est à dire par l'introduction d'un opérateur perturbation \hat{V} dans l'Hamiltonien mono-électronique du corps non déformé.

L'effet de la distorsion est de séparer deux énergies très proches d'une "distance" égale à deux fois la valeur moyenne de l'opérateur perturbation, la moyenne des deux valeurs de l'énergie restant inchangée. Si seuls les états de la bande de valence sont occupés par des électrons, l'ouverture d'un gap au voisinage immédiat du niveau de Fermi, entraîne un déplacement en énergie des états occupés vers le bas, tandis que les états vides sont déplacés vers le haut. Il résulte de cette redistribution, une diminution de l'énergie totale. On peut en déduire que ces corps, sous leur forme non perturbée, ne sont pas stables, puisqu'on peut toujours trouver une distorsion, la plus faible possible, qui ouvre un gap au voisinage du niveau de Fermi et abaisse l'énergie totale.

2.2.2. Hamiltonien SSH. Couplage Electron-Phonon.

Su et al [Su W.P. (1979)] ont montré, dans le cas du trans-polyacétylène, que l'effet de la distorsion induite par la dimérisation pouvait être convenablement traitée dans l'approximation des liaisons fortes, par l'Hamiltonien (SSH) suivant:

$$\hat{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| \quad (2.10)$$

Nous utilisons la même notation qu'en annexe A et nous travaillons dans l'approximation de Hückel. ε_i représente les énergies de site, que nous choisirons toutes identiques et égales à zéro, sans nuire à la généralité des développements. $\langle \bar{r} | i \rangle$ est une fonction d'onde localisée sur le site i - fonction d'onde de type atomique ou de Wannier -.

t_{ij} est le paramètre de transfert entre plus proches voisins, qui peut être exprimé, selon Su et al sous la forme:

$$t_{ij} = t_0 \pm 2\alpha \xi$$

Où t_0 est le paramètre de transfert entre plus proches voisins dans la chaîne parfaite non distordue. Pour tenir compte des différences de longueurs de liaison qui alternent d'un atome au

suisant, Su et al ont introduit le couplage entre les phonons et les électrons pour décrire l'effet de la distorsion du réseau (phonon) sur les propriétés électroniques. Ils ont utilisé une constante de couplage électron-phonon : α , de l'ordre de 41 eV/nm. Le signe \pm traduit l'alternance de liaisons « courtes » et « longues ».

A partir des remarques précédentes, on peut réécrire l'Hamiltonien SSH sous une forme plus explicite :

$$\hat{H}_{SSH} = \sum_{i,j} |i\rangle (t_0 \pm 2\alpha \xi) \langle j| \quad (2.11)$$

Pour pouvoir calculer l'énergie totale de la chaîne, Su et al ont introduit l'énergie élastique des liaisons σ qui résistent à la distorsion sous la forme : $E_\sigma = 2 \sum_i K_\sigma \xi_i^2$. K_σ est la constante élastique des liaisons σ et vaut 2100eV/(nm)². L'énergie totale des électrons π s'écrit, en négligeant les interactions de Coulomb entre les électrons et l'énergie cinétique des noyaux :

$$E(\xi) = -2 \sum_k E(k) + 2N K_\sigma \xi^2$$

Pour déterminer $E(\xi)$, il faut connaître les valeurs propres $E_k(\xi)$ de l'Hamiltonien SSH, c'est ce que nous nous proposons de faire par la méthode des fonctions de Green au paragraphe suivant.

2.2.3. Propriétés Electroniques du Trans-polyacétylène par la Méthode des Fonctions de Green.

Nous allons étudier les effets de la distorsion sur les propriétés électroniques du trans-polyacétylène, en utilisant le formalisme des fonctions de Green que nous avons déjà exposé précédemment. Il nous suffit de reprendre les grandes lignes du paragraphe 2.2.1.2. et d'appliquer les modifications de l'Hamiltonien SSH.

2.2.3.1. Opérateur et matrice de Green SSH.

Dans le cadre du modèle SSH, l'opérateur \hat{g} du trans-polyacétylène prend la forme: $\hat{g}_{SSH} = [z\hat{I} - \hat{H}_{SSH}]^{-1}$. La projection de cet opérateur sur les fonctions d'onde de Bloch de la chaîne s'écrit, aux plus proches voisins :

$$(\mathbf{g}_{SSH})_{\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z - \langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^A \rangle & -\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle \\ -\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle & z - \langle \psi_k^B | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

D'après (2.11), les deux termes hors diagonale sont complexes conjugués l'un de l'autre, et sont donnés par :

$$\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H_{SSH} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r$$

$$\text{soit : } \langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle = \sum_B e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B - \vec{R}_{A0})} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) H_{SSH} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r.$$

En prenant un atome A pour référence, B₁ et B₂ étant ses plus proches voisins, on obtient avec les paramètres de transfert de Su et al et les résultats du paragraphe 2.2.2.1 :

$$\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle = (t_0 - 2\alpha\xi) e^{-ik_x a} + (t_0 + 2\alpha\xi) e^{ik_x a}$$

soit en posant $t_1 = 2\alpha\xi$:

$$\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle = 2t_0 \cos k_x a + 2it_1 \sin k_x a$$

et son complexe conjugué :

$$\langle \psi_k^A | \hat{H}_{SSH} | \psi_k^B \rangle = 2t_0 \cos k_x a - 2it_1 \sin k_x a$$

La matrice (2.12) devient :

$$(\mathbf{g}_{SSH})_{\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z & -2t_0 \cos k_x a - 2it_1 \sin k_x a \\ -2t_0 \cos k_x a + 2it_1 \sin k_x a & z \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

On obtient la matrice de Green SSH du trans-polyacétylène par inversion de la matrice précédente, soit :

$$(\mathbf{g}_{SSH})^{-1} = \begin{pmatrix} z & 2t_0 \cos k_x a + 2it_1 \sin k_x a \\ 2t_0 \cos k_x a - 2it_1 \sin k_x a & z \end{pmatrix} \times \frac{1}{z^2 - (4t_0^2 \cos^2 k_x a + 4t_1^2 \sin^2 k_x a)} \quad (2.14)$$

D'après (1.29) on déduit la fonction de Green SSH du trans-polyacétylène :

$$G^{SSH}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)} \int_{1ZB} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a - 4t_1^2 \sin^2 k_x a} dk_x \quad (2.15)$$

Les valeurs propres $E^{SSH}(k_x)$ de l'Hamiltonien mono-électronique SSH sont les pôles de (2.15) et nous permettent de représenter sur la figure 2.5, les courbes de dispersion du trans-polyacétylène - deux bandes car deux sites différents - dans le cadre du modèle SSH :

$$E^{SSH}(k_x) = \pm \sqrt{4t_0^2 \cos^2 k_x a + 4t_1^2 \sin^2 k_x a} \quad (2.16)$$

Cette expression de $E^{SSH}(k_x)$ montre que la distorsion est responsable de l'ouverture d'un gap égal à $4t_1$ dans le spectre énergétique du trans-polyacétylène, en $k_x = \pm\pi/2a$. Le trans-polyacétylène ne peut pas être un corps métallique (1-D), car ce corps présente une instabilité de Peierls.

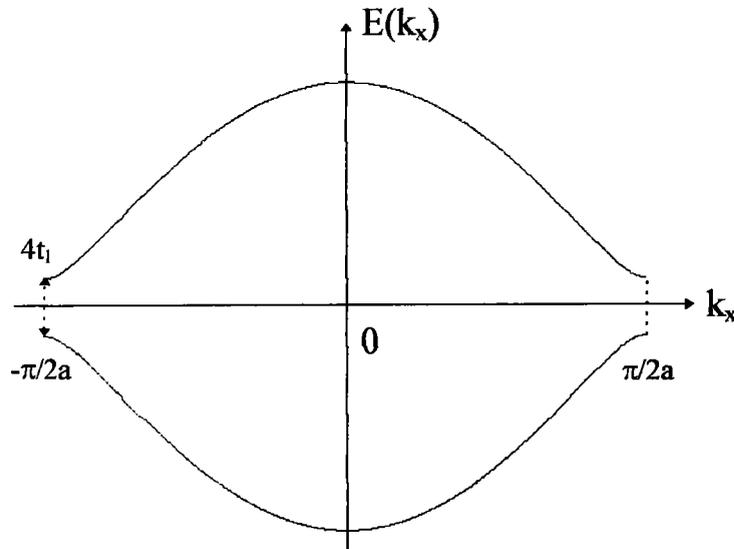


Figure 2.5 : Courbes de dispersion énergétique du trans-polyacétylène dans le cadre du modèle SSH. La distorsion (dimérisation) entraîne l'ouverture d'un gap égal à $4t_1$ en $k_x = \pm\pi/2a$.

La densité des états électroniques π du trans-polyacétylène dans le cadre du modèle SSH, est obtenue à partir du prolongement de l'expression (2.15) :

$$G^{SSH}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{a}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{IZB} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a - 4t_1^2 \sin^2 k_x a} dk_x \quad (2.17)$$

On en déduit l'expression de $\rho^{SSH}(E)$, la densité des états électroniques par site :

$$\rho^{SSH}(E) = \mp \frac{a}{\pi^2} \text{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{IZB} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - 4t_0^2 \cos^2 k_x a - 4t_1^2 \sin^2 k_x a} dk_x \right] \quad (2.18)$$

On peut donner une expression analytique de cette intégrale par la méthode des résidus (cf annexe B), on obtient ainsi, d'après la formule (B.13.) :

$$\rho_2(E) = \frac{\theta(E, 2t_1) \times \theta_{inv}(E, 2t_0) \times |E|}{\pi \sqrt{E^2 - 4t_1^2} \sqrt{4t_0^2 - E^2}} \quad (2.19)$$

Nous représentons sur la figure 2.6 la densité des états électroniques par site du trans-polyacétylène, obtenue par la méthode des fonctions de Green, dans l'approximation des liaisons fortes. En utilisant le modèle SSH qui tient compte de la distorsion induite par les différences de longueurs de liaison, il y a ouverture d'un gap égal à $4t_1$ au voisinage de l'énergie de Fermi. La densité des états électroniques montre toujours une dépendance en $1/\sqrt{E^2 - E_i^2}$, significative du caractère (1-D) du trans-polyacétylène et de la présence de deux types différents de sites géométriques. On retrouvera cette dépendance dans le cas des nanotubes au chapitre III.

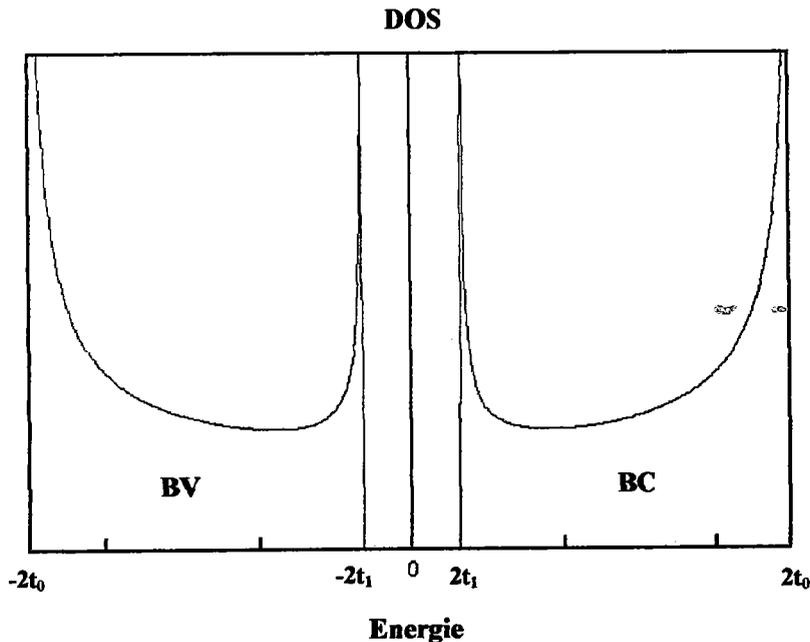


Figure 2.6 : Densité des états électroniques π du trans-polyacétylène par la méthode des fonctions de Green. En utilisant le modèle SSH, il y a ouverture d'un gap égal à $4t_1$, centré sur l'énergie de Fermi. L'étendue spectrale demeure égale à $4t_0$.

Par minimalisation de l'énergie totale en fonction de ξ , on trouve une valeur ξ_0 à l'équilibre égale à 0.004nm , c'est à dire une variation de longueur de liaison égale à $\pm 0.0073\text{nm}$.

2.2.4. Conclusion.

Le modèle SSH qui tient compte, dans le cas du trans-polyacétylène, de la distorsion induite par l'alternance de doubles liaisons et de liaisons simples, permet de prévoir un gap de $4t_1$ observé expérimentalement. Signalons que le cas du cis-polyacétylène peut être traité de la même manière que le trans-polyacétylène.

Dans le cas des nanotubes graphités à caractère métallique, on peut s'attendre à ce que la distorsion introduite par la courbure des liaisons σ , soit à l'origine de l'ouverture d'un gap non négligeable, même à température ambiante, et cela tout particulièrement pour les tubes zigzag $(3q,0)$, avec q un nombre entier, qui sont métalliques lorsqu'on néglige la courbure.

L'étude des tubes $(3q,0)$ nous permet de proposer un potentiel de perturbation empirique et d'en comparer les effets au niveau des propriétés électroniques, avec des méthodes ab-initio ou utilisant des potentiels de type Tersoff.

2.3. Hamiltonien perturbé \hat{H}_{dist} . Potentiel Perturbatif \hat{V} .

Harigaya et al [Harigaya K. (1992 et 1993)] ont étudié les possibilités de dimérisation dans le cas des tubes (n,m) tels que $n + m = 10$. Ces auteurs ont appliqué un modèle SSH étendu, pour tenir compte de la dimérisation dans des structures telles que les C_{60} . Ils ont étudié les propriétés électroniques de ces tubes en fonction du nombre N d'atomes de carbone utilisés pour en générer la partie cylindrique, à partir de deux demi fullerènes. Le modèle "graphène" de nanotube construit à partir d'un plan semi-infini correspond à la limite où N tend vers l'infini dans le modèle de Harigaya et al.

Dans le cas des tubes semi-conducteurs $(6,4)$ et $(7,3)$, leur étude montre que ces corps

Dans le cas du tubule armchair (5,5), leur étude montre plusieurs résultats intéressants. D'une part la valeur moyenne de la longueur de dimérisation, qui représente l'écart moyen entre une liaison longue et une liaison courte, est extrapolée à $7.5 \cdot 10^{-5}$ nm quand N tend vers l'infini. Cela représente une valeur qui est plus d'un ordre de grandeur plus faible que la valeur observée pour le trans-polyacéthylène. D'autre part, Harigaya et al ont extrapolé un gap dû à la distorsion, de l'ordre de 4 meV quand N tend vers l'infini. Cette valeur étant bien plus faible que l'énergie d'agitation thermique à la température ambiante - $k_B T = 25$ meV -, ce type de tubule peut être supposé métallique, même à basse température. Harigaya et al ont obtenu des résultats similaires pour le tubule (8,2) vérifiant lui aussi la condition de métallicité introduite au premier chapitre.

On peut supposer, à partir de cette étude, que les gaps, induits par la dimérisation dans le cas des tubules métalliques semi-infinis ($N \rightarrow \infty$) sont de l'ordre de quelques meV seulement.

Les principales études théoriques [Hamada N. (1992)...] concernant les propriétés électroniques des nanotubes, montrent, au moins pour des faibles diamètres, - 0.4 à 1.2 nm - l'ouverture d'un gap de l'ordre de quelques centaines à quelques dizaines de meV. Ces valeurs sont bien supérieures à celles obtenues par l'unique prise en compte de la dimérisation.

Hamada et al expliquent l'ouverture de ces gaps par le fait que les orbitales atomiques $2p^z$ sont dirigées radialement dans le tubule. Bien que suffisantes à décrire les propriétés électroniques des bandes π des tubules, ces orbitales ne sont plus parallèles mais font entre elles, un angle $\theta = \pi/N_y$, avec N_y , le nombre d'atomes de carbone sur la circonférence du tubule zigzag. Cette déviation angulaire par rapport à la situation dans le graphène a pour conséquence une modification du transfert électronique entre les orbitales π et donc une modification des propriétés électroniques par rapport à la situation plane du graphite (2-D). Nous estimons que la courbure du plan de graphène a une conséquence directe sur les paramètres de transfert, c'est à dire qu'il y a couplage sous l'action de la courbure, entre le réseau et les électrons π du tubule.

Nous proposons d'intégrer, de manière empirique, ce couplage réseau-électrons π dans un Hamiltonien de liaisons fortes \hat{H}_{dist} , qui tienne compte de la distorsion angulaire des orbitales π et σ .

2.3.1. Hamiltonien perturbé \hat{H}_{dist} .

En nous inspirant de la forme de l'Hamiltonien SSH introduit au paragraphe 2.2.2, pour tenir compte des variations de longueurs de liaison du trans-polyacéthylène par rapport à la situation

idéale, non dimérisée, nous proposons la forme suivante d'Hamiltonien perturbé, dans l'approximation des liaisons fortes:

$$\hat{H}_{\text{dist}} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} \langle j| \quad (2.20)$$

Détaillons la signification de chacun des termes de cet Hamiltonien.

2.3.1.1. Hamiltonien non perturbé.

Les deux premiers termes représentent l'Hamiltonien non perturbé des électrons π dans le modèle graphène simple. $\{|i\rangle\}$ représente la base des orbitales - atomiques ou de type Wannier - localisées au voisinage du site i . Les ε_i sont les énergies de site, que nous choisirons égales à zéro, comme dans les études précédentes.

Les t_{ij} représentent les paramètres de transfert des électrons π du graphène : dans notre approximation des liaisons fortes, les valeurs choisies sont celles de Charlier et al [Charlier J.C. (1991)].

2.3.1.2. Couplage électron-réseau.

Le dernier terme de l'Hamiltonien \hat{H}_{dist} représente l'opérateur perturbation qui prend en compte, dans un modèle d'orbitales rigides, l'effet de la courbure sur les électrons π du tubule. Ce terme a un sens analogue à celui de t_1 , introduit dans l'Hamiltonien SSH du trans-polyacétylène. V_{ij} permet de modéliser le couplage entre la déformation angulaire du réseau et les propriétés électroniques des électrons π .

2.3.1.3. Energie élastique des liaisons σ .

Pour modéliser l'effet d'une déformation sur le réseau, on peut suivre la démarche exposée par Harrison [Harrison W.A. (1989)], qui consiste à introduire deux constantes de force élastiques C_0 et C_1 , afin d'exprimer les forces et les énergies de rappel correspondant à la déformation ou au défaut d'alignement des orbitales qui composent une liaison chimique.

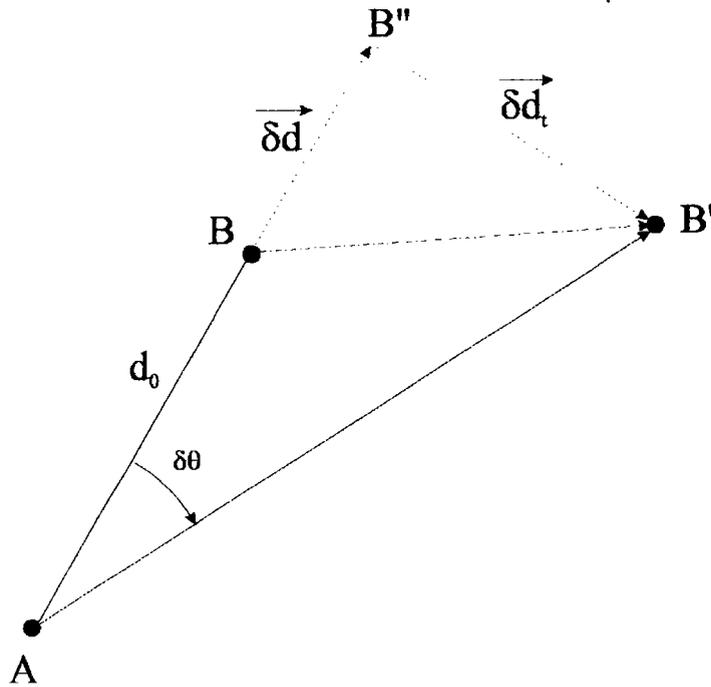


Figure 2.7 : Définition des déplacements tangentiel et radial.

C_0 représente la constante de force radiale et permet d'exprimer la force et l'énergie de rappel élastique lorsqu'un atome B est éloigné radialement d'une distance $|d - d_0|$ de sa position d'équilibre par rapport à un atome origine A. L'énergie de déformation radiale par orbitale participant à la liaison σ déformée peut s'écrire:

$$E_{\sigma}^r = \frac{1}{2} C_0 \frac{(d - d_0)^2}{d_0^2} \quad (2.21)$$

C_0 est exprimée en eV et d'après la figure 2.7, $d_0 = \left\| \overrightarrow{AB} \right\|$ et $d = \left\| \overrightarrow{BB'} \right\|$.

C_1 représente la constante de force tangentielle ou angulaire et permet d'exprimer la force et l'énergie de rappel élastique lorsqu'un atome B est éloigné tangentiellement de sa position d'équilibre, d'une distance δd^t , dans la direction perpendiculaire à celle du déplacement radial. Cette force et l'énergie dont elle dérive ne dépendent que de l'angle $\delta\theta$ entre les droites qui joignent les noyaux des atomes A et B à l'équilibre, avant et après la déformation. L'énergie de déformation tangentielle par orbitale participant à la liaison σ déformée peut s'écrire:

$$E_{\sigma}^t = \frac{1}{2} C_1 \frac{(\delta d_t)^2}{d_0^2} \quad (2.22)$$

C_1 s'exprime aussi en eV, et d'après la figure 2.7, on peut dans la limite des faibles déplacements radiaux ($|d - d_0| \ll d_0$), approximer correctement $\delta d_t/d_0$ par $\delta\theta$, d'où l'expression de l'énergie élastique angulaire par orbitale :

$$E_{\sigma}^t = \frac{1}{2} C_1 \delta\theta^2 \quad (2.23)$$

L'énergie élastique totale E_{σ} par orbitale est simplement la somme des deux contributions précédemment décrites. Dans la situation présente, les longueurs de liaison carbone-carbone étant supposées inchangées au cours du passage du graphène au tubule, il n'y a pas de déformation radiale des liaisons mais uniquement des déformations angulaires, et l'énergie élastique radiale est nulle. L'énergie élastique des liaisons σ comporte uniquement une énergie élastique angulaire et est par conséquent une fonction de $\delta\theta$ uniquement.

Le modèle continu du nanotubule zigzag exposé au paragraphe suivant permet de dégager la forme des composantes V_{ij} de l'opérateur de perturbation. Les valeurs numériques de ce potentiel seront déterminées au chapitre III par minimalisation de l'énergie totale e^T par cellule unité des électrons π . Pour déterminer cette énergie totale, nous avons besoin de tenir compte de l'énergie élastique de déformation angulaire des liaisons σ par cellule unité : $E_{\sigma} = \frac{1}{2} K_{\sigma} \delta\theta^2$. A partir des résultats proposés par d'autres auteurs, nous pourrions éventuellement ajuster la valeur de la constante élastique K_{σ} , pour reproduire les valeurs des gaps obtenus pour les tubules zigzag $(3q,0)$. Pour le moment, nous ne pouvons pas utiliser de résultats expérimentaux pour cet ajustage, car il n'est pas encore possible de lier les propriétés électroniques telles qu'un gap avec la chiralité d'un nanotubule.

2.4. Modèle Continu de Nanotubule Zigzag $(n,0)$. Energie Elastique.

2.4.1. Distorsion Angulaire $\delta\theta$, Défaut d'Alignement.

Nous supposons que les orbitales sont rigides - c'est à dire qu'elles ne sont pas réhybridées au cours de la déformation - et que la courbure entraîne un défaut d'alignement. Les orbitales π et σ restent perpendiculaires et ont la même structure que dans le graphène. En revanche, les intégrales

de transfert entre les orbitales π sont modifiées par le défaut d'alignement. Il faudra par conséquent, dans l'énergie totale des électrons, tenir compte de l'énergie potentielle élastique de déformation angulaire, à laquelle nous allons donner une forme simple.

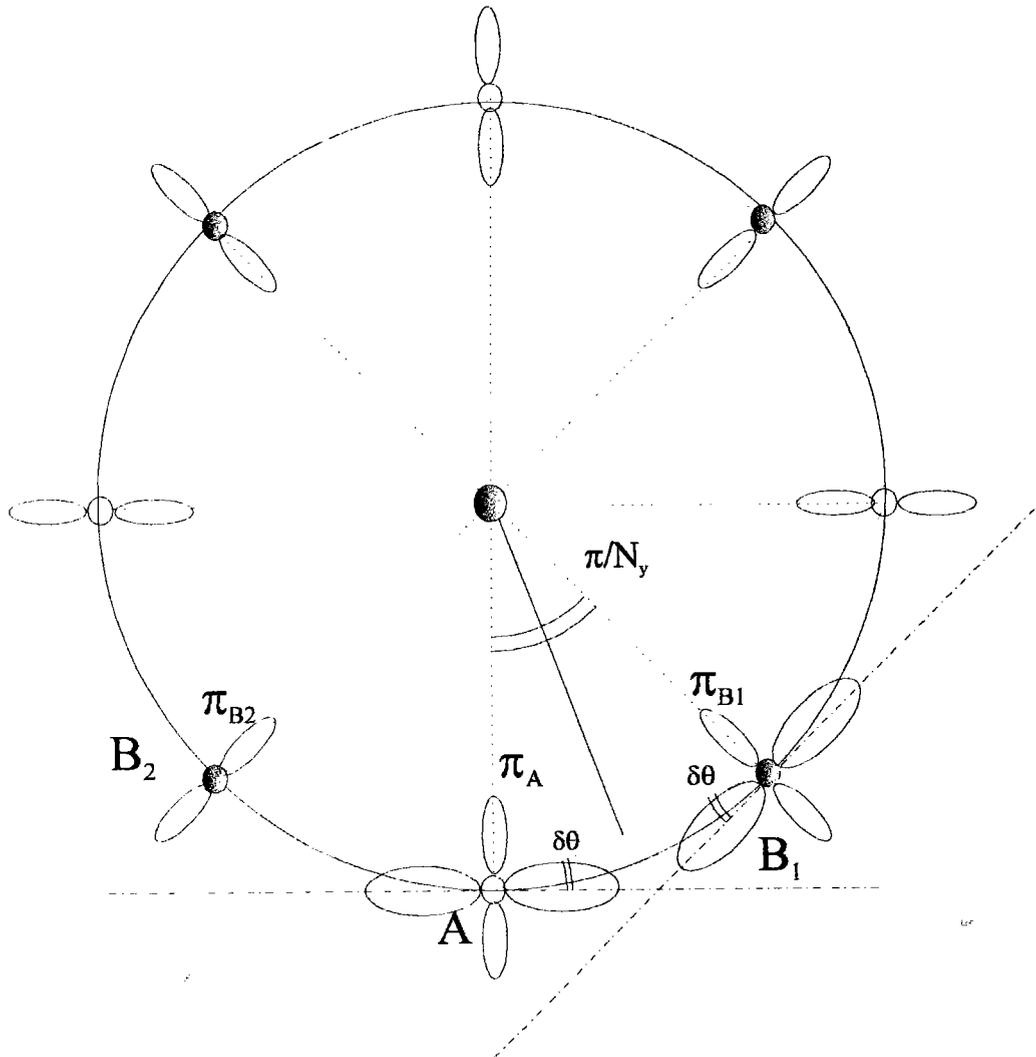


Figure 2.8 : Distorsion angulaire et défaut d'alignement $\delta\theta$ des orbitales participant aux liaisons σ dans un tubule zigzag (n,0) - $n = N_y = 5$ -.

D'après la figure 2.8, l'écart angulaire $\delta\theta$ entre le plan tangent au cylindre en A et la droite AB_1 est donné par $\delta\theta = \pi/2N_y$, avec N_y le nombre d'atomes de carbone sur la circonférence du tubule zigzag. Cet angle caractérise le défaut d'alignement entre les deux orbitales hybrides qui constituent la liaison σ entre les atomes A et B_1 . Par conséquent, la variation d'énergie élastique angulaire est proportionnelle à $1/N_y^2$. Le rayon du tubule zigzag étant lui-même, d'après le chapitre I, une fonction de N_y : $R_t = \frac{N_y a_0 \sqrt{3}}{2\pi}$, l'énergie élastique angulaire des liaisons σ est inversement proportionnelle à N_y^2 et donc à R_t^2 .

Ce résultat est conforme à l'expression de l'énergie de déformation par atome, obtenue lorsqu'on construit un cylindre à partir d'une plaque ou d'une succession de barres, dans le cadre de la mécanique des milieux continus [Tomaneck D. (1993) et Robertson D.H. (1992)]. Cette approche continue, qui donne des résultats convenables au niveau des grandeurs énergétiques telles que l'énergie de déformation par atome, ne tient pas compte de la chiralité des tubules.

2.4.2. Modèle Continu de Tubule Zigzag. Energie Elastique.

D'après la figure 2.9, on peut concevoir un tubule zigzag (n,0) du point de vue de l'énergie de déformation élastique, comme une succession de barres déformées, d'épaisseur e , de hauteur h , de rayon moyen R_t , séparées les unes des autres par une distance h' . Les caractéristiques structurales du graphène permettent d'indiquer les valeurs suivantes :

- $h = a_0/2 = 0.071 \text{ nm}$.
- $h' = a_0 = 0.142 \text{ nm}$.
- $e = 0.335 \text{ nm}$, représentatif de l'épaisseur de la barre, qui correspond à la distance interplanaire dans le graphite 3-D, ou à la distance moyenne qui sépare les tubules simples composant les nanotubules à plusieurs parois (bundles).

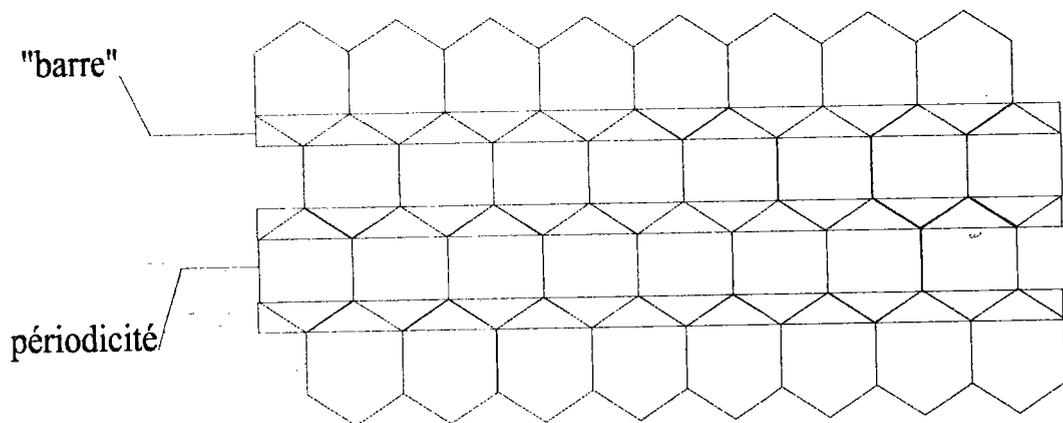


Figure 2.9 : Modèle continu de nanotubule zigzag.

En utilisant ce modèle continu, on établit, en théorie de l'élasticité [Landau L. (1967)], la forme de l'énergie élastique E_{elast} de déformation cylindrique d'une barre. Avec les notations précédentes :

$$E_{\text{elast}} = \frac{\pi E}{12 R} h e^3 \quad (2.24)$$

E est le module d'élasticité de Young du graphite, sa valeur est de $1.02 \cdot 10^{12} \text{ Pa}$. De cette expression, on peut déduire l'énergie de déformation par atome du tubule zigzag, en tenant compte

de la surface moyenne Ω par atome de carbone le nombre d'atomes de carbone N dans une barre est donné par :

$$N = \frac{2\pi R_t h}{\Omega}$$

A partir de N , on peut exprimer h en fonction de R_t et Ω . On obtient une énergie de déformation e_{elast} par atome de la forme :

$$e_{\text{elast}} = \frac{E_{\text{elast}}}{N} = (E e^3) \frac{\Omega}{24 R_t^2} \quad (2.25)$$

e_{elast} peut s'écrire $e_{\text{elast}} = \alpha \cdot 1/R_t^2$, avec $\alpha = 35.35 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2/\text{atome}$.

Cette valeur de α est surestimée, du fait de la trop grande valeur du module de Young E pour le graphène et de la nécessité de fixer arbitrairement une épaisseur e à la barre. Le produit Ee^3 est une grandeur mal définie, dans le cas du graphène. Avec les valeurs numériques précédemment indiquées, on obtient $Ee^3 = 240 \text{ eV}$. Lucas et al [Lucas A.A.,(1993)] obtiennent une valeur de Ee^3 beaucoup plus raisonnable puisque leurs calculs conduisent à $Ee^3 \approx 16 \text{ eV}$. Avec cette valeur, on obtient une constante α égale à $2.3 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2/\text{atome}$.

Ce résultat est relativement correct puisque, d'après la courbe de Robertson et al donnant l'énergie de déformation par atome, on obtient $\alpha = 2.2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2/\text{atome}$. Il y a par conséquent une bonne correspondance entre la valeur de l'énergie de déformation élastique calculée par la mécanique des milieux continus, que ce soit pour une barre ou une plaque, et une méthode ab-initio (LDF) telle que celle utilisée par Robertson et al. La démarche continue exposée ici ne tient pas compte de la chiralité, ce qu'indiquent aussi Robertson et al. D'après leurs résultats, E_{elast} ne dépend que du rayon des tubules. Cette affirmation peut paraître surprenante. En effet, Lucas et al ont calculé un produit (Ee^3) qui varie avec une pente très faible en $1/R_t$ mais surtout, cette pente n'est pas la même pour les tubules zigzag et les tubules armchair.

2.4.3. Energie Elastique Angulaire.

La déformation cylindrique du plan de graphène entraîne, dans le cadre de l'approximation des orbitales rigides, une déformation angulaire, c'est-à-dire un défaut d'alignement des orbitales qui composent les liaisons σ par rapport à la situation plane du graphène (figure 2.8).

On se propose de modéliser ces liaisons du point de vue déformation angulaire, comme des ressorts ou des fils de torsion, qui opposent une résistance à la déformation. On peut ainsi associer à ces liaisons, une énergie élastique de rappel : l'énergie élastique angulaire E_σ . Nous définissons l'énergie élastique angulaire par cellule unité (1-D) réduite par :

$$E_\sigma = \frac{1}{2} K_\sigma \delta\theta^2 \quad (2.26)$$

Avec K_σ , la constante élastique de « torsion » des liaisons σ , $\delta\theta$ le défaut d'alignement des orbitales qui constituent la liaisons σ . Dans le cas des nanotubules zigzag, comme l'indique la figure 2.8, $\delta\theta$ est donné par :

$$\delta\theta = \frac{\pi}{2N_y} \quad (2.27)$$

Nous proposerons une valeur de K_σ au chapitre III, obtenue par minimalisation de l'énergie totale de la cellule unité et comparaison avec les gaps obtenus par d'autres auteurs pour les tubules zigzag (3q,0) normalement métalliques.

2.4.4. Détermination et Forme du Potentiel de Perturbation \hat{V} .

Pour déterminer la forme du potentiel de perturbation, qui doit intégrer le couplage entre la courbure angulaire du réseau et les électrons π , nous cherchons les valeurs des composantes V_{ij} du potentiel de déformation qui minimise l'énergie totale du nanotubule zigzag. La forme la plus générale de V_{ij} est un développement en série entière au voisinage de $\delta\theta = 0$, c'est à dire la situation plane du graphène non déformé.

Comme l'indique La figure 2.10, la géométrie des tubules zigzag est telle qu'une des trois liaisons carbone-carbone - la liaison AB_3 - reste parallèle à l'axe du tubule et par conséquent n'est pas déformée par la courbure. Il n'y a aucun défaut d'alignement entre les orbitales qui composent la liaison σ_{AB_3} parallèle à l'axe du tubule. Les orbitales $2p^z$ des atomes A et B_3 restent parallèles et l'intégrale de transfert entre ces deux orbitales garde la même valeur, en première approximation, que dans la situation plane du graphite. Les deux autres orbitales σ présentant des défauts d'alignement - d'ailleurs identiques, comme on le constate sur la figure 2.10 -, les orbitales π des atomes B_1 et B_2 ne sont plus parallèles, ni entre elles ni avec l'orbitale π de l'atome A. Il y a par conséquent modification du recouvrement et les intégrales de transfert entre les orbitales π_A et π_{B_1} ou π_A et π_{B_2} ne peuvent pas conserver la même valeur que dans le cas du graphène. La situation

étant parfaitement symétrique par rapport à la ligne neutre parallèle à l'axe du tubule et passant par l'atome référence A, les modifications des paramètres de transfert doivent respecter cette symétrie.

On peut conclure de ces premières remarques de symétrie, les propriétés suivantes des V_{ij} , aux premiers voisins :

$$a) \quad V_{AB_3} = 0 \quad \text{car} \quad \delta\theta_{AB_3} = 0$$

$$b) \quad V_{AB_1} = V_{AB_2} \quad \text{car} \quad |\delta\theta_{AB_1}| = |\delta\theta_{AB_2}|$$

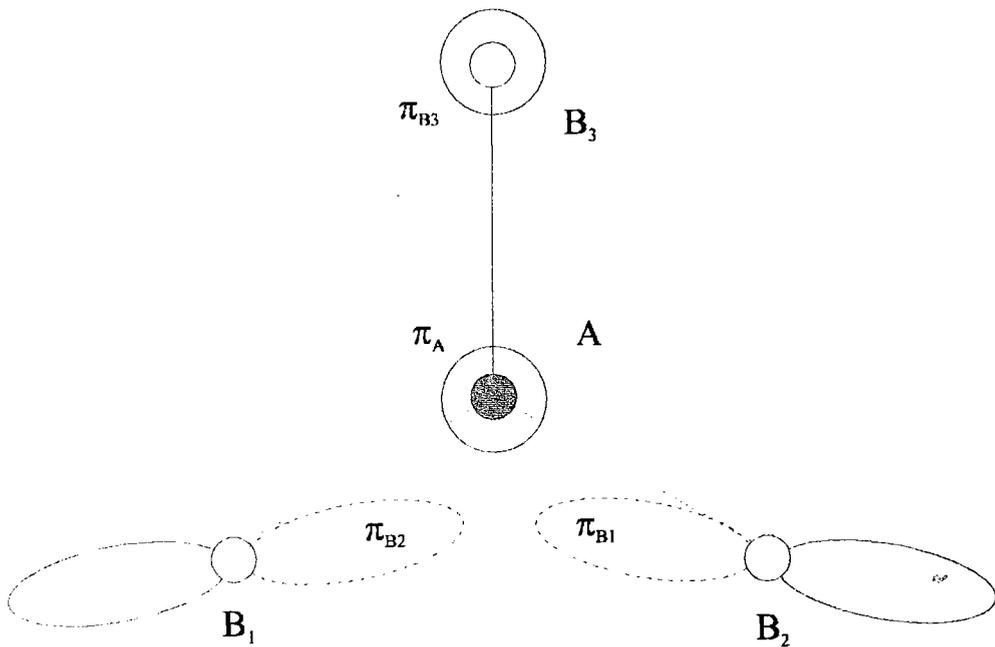


Figure 2.10 : Structure trigonale sur la surface du tubule. Dans le cas des tubules zigzag, la liaison AB_3 , parallèle à l'axe, n'est pas déformée. Les orbitales π en pointillés pointent vers l'axe du tubule. Les orbitales π_A et π_{B_3} restent parallèles.

2.4.5. Minimalisation de l'Energie Totale.

2.4.5.1. Energie Totale par cellule unité (1-D).

On supposera que les bandes électroniques des électrons π et des électrons σ sont encore suffisamment distantes en énergie, lorsqu'on tient compte de la courbure, pour qu'on puisse au premier ordre négliger le mélange σ - π dans notre approximation de Hückel. L'énergie totale $E^T(\vec{k})$ par cellule unité (1-D) du plan de graphène déformé cylindriquement est alors donnée par :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \sum_{\vec{k}_{occ}} E(\vec{k}, \delta\theta) + N_y E_\sigma(\delta\theta) \quad (2.28)$$

On ne tient pas compte dans cette expression ni de l'énergie cinétique des noyaux, dont le mouvement est supposé découplé de celui des électrons, ni des interactions coulombiennes entre les électrons.

La somme est réalisée sur les valeurs permises de \vec{k} dans la première zone de Brillouin (1D) réduite du tubule. Le facteur 2 tient compte du spin des électrons, puisqu'on peut accommoder deux électrons de spin différents par état. N_y représente le nombre de cellules unité (1-D) réduites nécessaires à la construction de la cellule (1-D) complète.

On peut remplacer la somme discrète par une intégrale en écrivant :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \frac{\Omega}{(2\pi)^1} \int_{1ZB} E(\vec{k}, \delta\theta) d\vec{k} + N_y E_\sigma(\delta\theta) \quad (2.29)$$

D'après le premier chapitre, la cellule unité (1D) du nanotubule zigzag ($N_y, 0$) a pour longueur $\Omega = N_y a_0 \sqrt{3}$. Les valeurs de k , permises par la condition de périodicité, décrivent $N_y + 1$ droites parallèles dans la première zone de Brillouin (1D) du tubule. Pour chacune de ces droites, k vérifie : $-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} \leq k \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}}$. A chaque droite (m) est associée une valeur propre de l'énergie $E^m(k, \delta\theta)$.

En fonction de ces remarques, la relation (2.28) devient :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \frac{N_y a_0 \sqrt{3}}{(2\pi)} \times \frac{1}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_y} \int_{-\pi/a\sqrt{3}}^{\pi/a\sqrt{3}} E^m(\vec{k}, \delta\theta) d\vec{k} + N_y E_\sigma(\delta\theta) \quad (2.30)$$

On peut en déduire l'expression de l'énergie totale par cellule unité (1-D) réduite du tubule zigzag ($N_y, 0$); $e^T(\delta\theta) = E^T/N_y$:

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \times \frac{1}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_y} \int_{-\pi/a\sqrt{3}}^{\pi/a\sqrt{3}} E^m(k, \delta\theta) dk + E_\sigma(\delta\theta) \quad (2.31)$$

Lorsque le tubule est formé, cette énergie totale est minimale. On doit s'attendre à ce que la courbe $e^T(\delta\theta)$ admette un minimum absolu (en fait deux minima symétriques par rapport à $\delta\theta = 0$) pour la valeur de $\delta\theta$ correspondant à $\delta\theta = \pi/2N_y$.

Nous n'avons pas tenu compte, dans cette expression de l'énergie totale, du gain en énergie induit par la fermeture des liaisons libres à chaque extrémité du plan de graphène, lors de la constitution du tubule. Lucas et al ont montré que cette énergie vaut $1.31 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ et ne dépend pas de N_y , donc elle ne dépend pas non plus de $\delta\theta$. Ce terme n'a aucune influence sur la minimalisation de l'énergie totale et la position des minima car cette contribution ne fait que décaler verticalement l'ensemble des valeurs de l'énergie.

En considérant V comme une fonction de $\delta\theta$, on détermine les valeurs de V_{AB1} et V_{AB2} par minimalisation de l'énergie totale par site (2.31) $e^T(\delta\theta)$. En imposant à la distorsion $\delta\theta$, qui assure le minimum de l'énergie totale pour un nanotubule zigzag $(N_y, 0)$ donné, d'être égale à $\pi/2N_y$ à l'équilibre, on détermine les valeurs de V_{AB1} et V_{AB2} . Il y a, a priori deux inconnues dans l'expression de l'énergie totale par site : V et K_σ .

Pour pouvoir calculer l'énergie totale par site, il faut, comme l'indique la relation (2.30), déterminer la forme des valeurs propres $E(k)$ de l'Hamiltonien perturbé \hat{H}_{dist} . Cette détermination sera développée au chapitre III. Nous reviendrons alors sur les valeurs de V et de K_σ . En l'absence de données expérimentales permettant de relier les gaps à la chiralité des nanotubules, nous proposerons une valeur de K_σ au chapitre III, à partir des gaps des nanotubules zigzag $(3q, 0)$ calculés par Hamada et al.

Il nous reste à étendre notre modèle au cas des tubules armchair (n, n) .

2.5. Extension au Tubule Armchair (n, n) .

2.5.1. Distorsion Angulaire $\delta\theta$. Défaut d'Alignement.

La géométrie du tubule armchair est telle que cette fois les trois liaisons σ présentent un défaut d'alignement par rapport à la situation plane du graphène. De ce fait, aucune des orbitales π , de chacun des trois plus proches voisins de l'atome de carbone référence A, n'est parallèle à π_A .

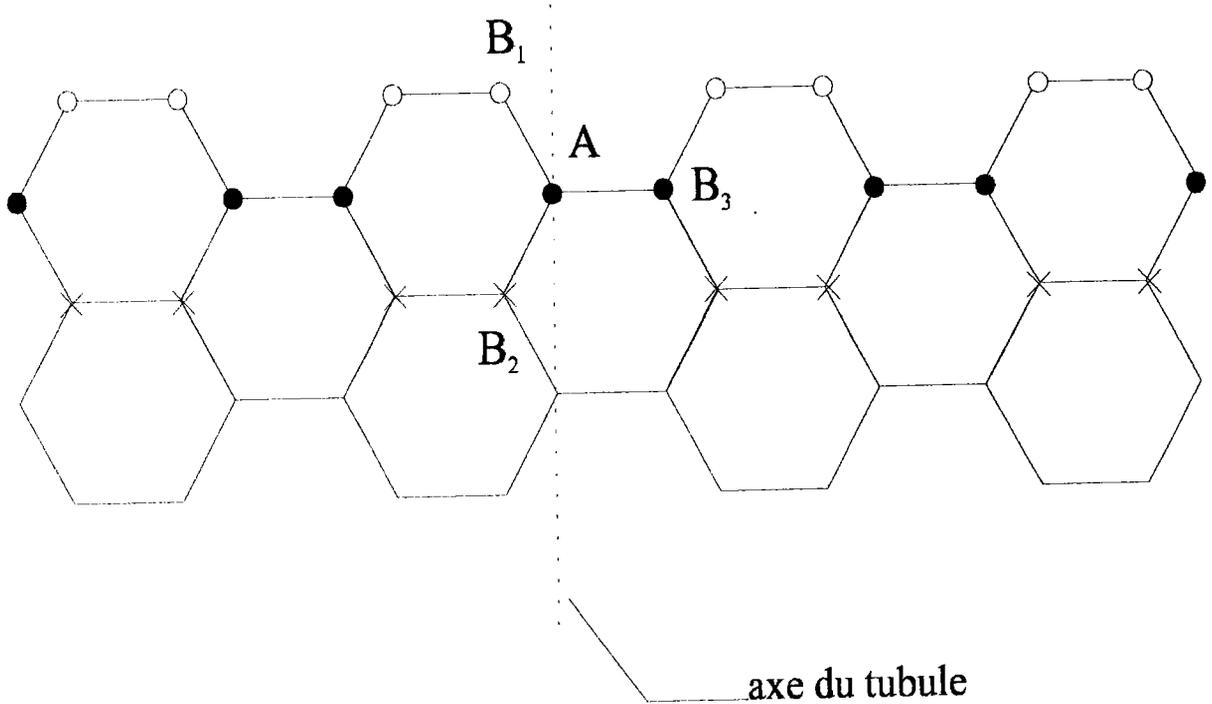


Figure 2.11 : Ruban de graphène qui permet, après enroulement, de constituer un tubule armchair.

On distingue trois rangs d'atomes sur la figure 2.11. Les disques vides représentent les atomes placés au premier rang, les disques pleins représentent le deuxième rang et les croix le troisième. La géométrie du tubule (n,n) est telle que σ_{AB3} est perpendiculaire à l'axe du tubule et est par conséquent la liaison la plus déformée par la courbure. Le défaut d'alignement des orbitales qui la composent est plus important que pour les autres liaisons σ . Ainsi σ_{AB1} et σ_{AB2} sont déformées symétriquement et de manière moins importante; par conséquent le défaut d'alignement de chaque orbitale est aussi moindre que celui rencontré pour σ_{AB3} .

On peut supposer, comme dans le cas du tubule zigzag, que les paramètres de transfert des orbitales π se trouvent modifiés par rapport à la situation plane du graphène. La figure 2.12 illustre ce propos.

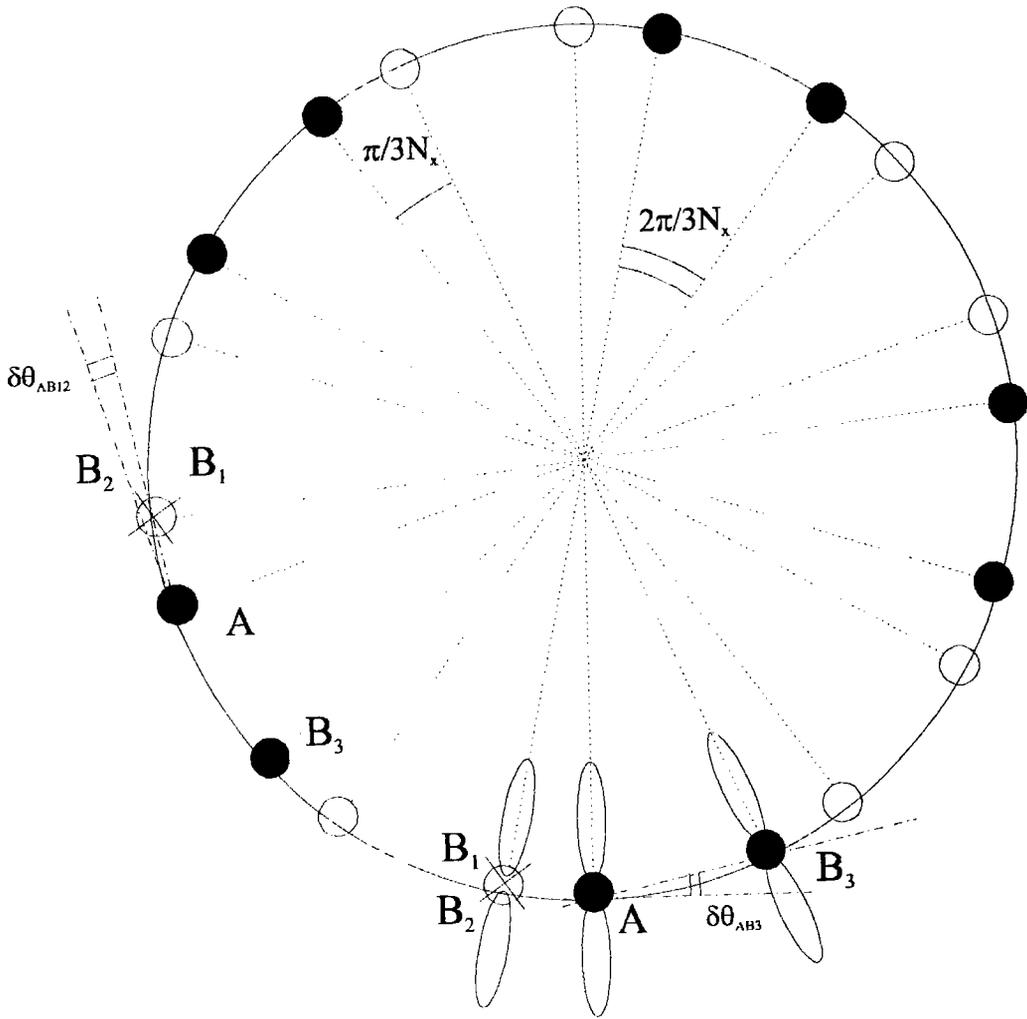


Figure 2.12 : Tubule armchair (5,5) - $N_x = 5$ -, l'axe du tubule est perpendiculaire au plan de la figure. Les disques vides représentent les atomes placés au premier plan tandis que les disques pleins représentent les atomes au second plan. La croix représente l'atome B_2 , placé au troisième plan.

Comme dans le cas du tubule zigzag, on peut, par des considérations géométriques, calculer les écarts angulaires pour chacune des deux orbitales de la liaison σ . On obtient ainsi, d'après la figure

2.12 :

$$\delta\theta_{AB_3} = \frac{\pi}{3N_x} \quad \text{et} \quad |\delta\theta_{AB_1}| = |\delta\theta_{AB_2}| = \frac{\pi}{6N_x} \quad (2.32)$$

2.5.2. Forme des V_{ij} .

D'après (2.32), les considérations de symétrie entraînent les propriétés suivantes du potentiel de déformation dans le cas des tubules armchair :

$$V_{AB_1} = V_{AB_2} \quad \text{et} \quad V_{AB_3} \neq 0$$

Nous reviendrons sur la forme et les valeurs de V dans le chapitre III, à la lumière des résultats obtenus à propos des tubules zigzag.

2.6. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons développé un potentiel empirique de perturbation, pour prendre en compte l'effet de la distorsion des liaisons σ sur les propriétés électroniques des électrons π , dans le cas des nanotubules zigzag et armchair. En suivant la démarche de Su et al pour expliquer l'instabilité de Peierls du polyacéthylène, nous proposons un couplage entre la distorsion $\delta\theta$ et les électrons π . Nous déterminerons la forme explicite de ce potentiel au chapitre suivant, par minimalisation de l'énergie totale du tubule zigzag, et nous montrerons aussi que l'application de ce couplage entraîne l'ouverture d'un gap pour les nanotubules zigzag $(3q,0)$, qui vérifient la condition de métallicité.

Le modèle « continu » de nanotubule zigzag que nous proposons permet de trouver une énergie élastique de déformation obéissant à une loi en $1/d_t^2$, où d_t est le diamètre du tubule. En l'absence de données expérimentales fiables et permettant de relier les propriétés électroniques à la chiralité des nanotubules, nous proposerons une valeur de K_σ au chapitre III, à partir des gaps des nanotubules zigzag $(3q,0)$ calculés par d'autres auteurs.

Nous pensons que cette approche de la déformation par le couplage distorsion-électron, permet d'aborder simplement l'étude des propriétés électroniques, par un Hamiltonien de liaisons fortes, des nanotubules mais aussi d'autres structures graphitées présentant des déformations globales ou locales ou comportant des zones de dislocations de défauts ou de contraintes [José-Yacamán M. et al. (1995)]. Citons par exemple, des structures en forme d'« oignons » composés de C_{540} et C_{960} , coquilles quasi-sphériques concentriques, moins parfaites que celles étudiées par Ugarte. D'autres structures présentant des elongations attirent notre attention : il s'agit de plans de graphène soumis à des déformations à chaque extrémité, comportant par conséquent un^r ou^s plusieurs coudes successifs, et dont l'allure générale est celle d'une « tôle » ondulée.

3. Densité des Etats Electroniques π des Nanotubules.

3.1. Introduction.

Nous avons rappelé au premier chapitre, les principales propriétés électroniques et structurales du graphène et la condition fondamentale de périodicité, qui permettent d'étudier en première approximation, les propriétés électroniques des nanotubules. Nous avons indiqué les figures de densité des états électroniques du graphène et de quelques tubes zigzag et armchair obtenues par la méthode des fonctions de Green. Ces courbes sont conformes aux résultats obtenus par d'autres auteurs [Dresselhaus M.S. (1992) et Saito R. (1993)], tant qu'on n'introduit pas la courbure.

Nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier les propriétés électroniques des nanotubules - énergies $E(k)$ et DOS - par la méthode des fonctions de Green. Nous utilisons l'Hamiltonien de liaisons fortes présenté au deuxième chapitre, qui intègre le couplage entre le défaut d'alignement des orbitales qui composent les liaisons σ et les électrons π du tube. Nous exposons dans ce chapitre, les relations de dispersion et les densités des états électroniques des tubes (n,n) et $(n,0)$, lorsqu'on tient compte de la courbure. Nous en déduisons les valeurs des gap et la forme analytique du DOS, obtenue par la méthode des résidus. On peut attendre de la réduction de la dimensionnalité dans le cas des tubes, des manifestations caractéristiques tant au niveau de la densité des états électroniques qu'au niveau des propriétés de transport électronique.

L'étude du DOS des nanotubules, par la méthode des fonctions de Green, revêt une certaine importance, car elle donne accès aux deux types d'informations mentionnées au paragraphe précédent. La forme analytique du DOS et la lecture directe du gap renseignent sur les propriétés électroniques [Dresselhaus M.S. (1992), Saito R. (1993)], la nature du corps et éventuellement le confinement du système des électrons [Mintmire J.W. (1995)]. Des mesures réalisées par spectroscopie à effet tunnel [Olk C.H. et al (1994)] ont permis d'accéder expérimentalement à ces grandeurs et de vérifier les principaux résultats théoriques et en particulier la forme des courbes de densité d'états, qui montrent des singularités (1-D) de type Van Hove. Mais $\rho(E)$ donne aussi des

informations sur des grandeurs macroscopiques comme la conductivité qui est proportionnelle à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge. Pour pouvoir calculer le nombre de ces porteurs de charge, il faut connaître la probabilité d'occupation des états disponibles et leur nombre, c'est à dire la densité $\rho(E)$.

3.2. Hamiltonien de Liaisons Fortes et Courbure.

Une déformation quelconque de la structure cristalline se traduit en général par des variations des longueurs de liaison et (ou) des angles entre ces liaisons. Les intégrales de transfert et par conséquent les relations de dispersion $E(\vec{k})$ et la densité des états $\rho(E)$ sont affectées par ces modifications de structure.

Jishi et al [Jishi R.A. (1992)] ont calculé les angles dans le plan de graphène entre les liaisons d'un atome de carbone et ses trois plus proches voisins pour un tubule armchair (5,5). En supposant les longueurs de liaison carbone-carbone de l'ordre de 0.143nm en moyenne, ils ont trouvé des valeurs de $120^{\circ}09'$, $118^{\circ}35'$ et $118^{\circ}35'$. Ces angles de liaison sont proches de la valeur de 120° dans le graphène plan, cela indique que la situation dans le tubule est très semblable à la situation dans le graphite (2-D); les orbitales hybrides sont essentiellement des orbitales sp^2 (σ) et les orbitales π sont essentiellement des orbitales $2p^z$. Ces auteurs ont aussi montré que la situation dans les autres types de fibres était analogue. On pourra ainsi supposer, en première approximation, que l'hybridation des orbitales atomiques de l'atome de carbone dans les tubules (n,m) demeure une hybridation sp^2 et que de même, les orbitales π sont inchangées. Nous nous plaçons dans un modèle d'orbitales rigides [Harrison W.A. (1989)], ce qui nous permet de conserver les paramètres de liaisons fortes du graphite (2-D) introduits au chapitre I. [Saito R. (1992)].

D'après les remarques précédentes, le modèle graphène, tel que nous l'avons exposé au chapitre I, permet de construire un tubule, sans introduire de distorsion autre que la courbure des hexagones qui en composent la structure nids d'abeilles [Saito R. (1992)]. Jishi et al [Jishi R.A. (1992 b)] ont montré que la courbure donnait lieu à un mélange des orbitales π et σ dans le traitement 2-D des propriétés électroniques des nanotubules. Ce mélange des orbitales entraîne, dans le cas des tubules zigzag (3q,0) normalement métalliques, un gap au coin K, qui varie approximativement en $\frac{1}{d_t^2}$, avec d_t le diamètre des nanotubules [Saito R. (1992)].

Nous proposons une approche de la courbure différente de celles des auteurs précédemment cités, puisque nous tenons compte de la déformation angulaire des liaisons σ , non pas dans le plan, mais hors du plan de graphène (voir figures 2.8 et 2.12 du chapitre II). Pour chaque tubule, le défaut d'alignement des orbitales, supposées rigides, entraîne des modifications des propriétés électroniques par rapport à la situation plane.

3.2.1. Prise en Compte de la Courbure, Hamiltonien Mono-électronique des Nanotubes (n,m).

On peut considérer qu'un nanotubule est formé en pliant une feuille de graphène de façon à réaliser un cylindre de diamètre d_t . Une fois le cylindre constitué, la fonction d'onde de l'électron doit vérifier la condition aux limites de périodicité (1.35) du chapitre I.

Pour prendre en compte les effets de la courbure, nous avons proposé au chapitre II, d'inclure dans l'Hamiltonien mono-électronique \hat{H}_g du graphène plan, l'opérateur perturbatif périodique \hat{V} . Cet opérateur représente la modification du transfert électronique, due au couplage distorsion-électron dans le tubule. L'opérateur Hamiltonien \hat{H}_{dist} de l'électron dans le tubule s'écrit maintenant dans l'approximation des liaisons fortes :

$$\hat{H}_{dist} = \sum_i |i\rangle \epsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_{i,j} |i\rangle v_{ij} \langle j| \quad (3.1)$$

Nous avons déjà présenté au chapitre II, les différents termes qui composent cet Hamiltonien et leur signification.

On peut encore l'écrire sous la forme :

$$\hat{H}_{dist} = \sum_i |i\rangle \epsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle (t_{ij} + v_{ij}) \langle j| \quad (3.2)$$

Le premier terme de \hat{H}_{dist} donne les énergies de site, des éléments qui appartiennent à la diagonale de la projection de l'opérateur \hat{g}_{dist} sur la base des fonctions propres de l'Hamiltonien (3.2). Par conséquent, ce terme est sans influence sur la forme des relations de dispersion et du DOS. Nous poserons ces énergies de site ϵ_i égales à zéro.

3.2.2. Fonctions d'Onde, Approximation d'Ordre Zéro.

Pour déterminer les relations de dispersion $E(\vec{k})$ et la densité des états $\rho(E)$ des tubules, nous cherchons à exprimer en première approximation, l'opérateur de Green $\hat{G}_{\text{dist}}(z) = [\hat{I}z - \hat{H}_{\text{dist}}]^{-1}$ du tubule (n,m) et sa projection sur les états propres $\{|\Psi_{\text{dist}}\rangle\}$ de l'électron dans le tubule. Un calcul perturbatif au premier ordre en énergie nécessite des fonctions d'onde approchées à l'ordre zéro. Dans notre modèle d'orbitales hybridées rigides, nous utiliserons par conséquent les orbitales π et les fonctions d'onde de Bloch du graphène plan dans nos développements :

$$\{|\Psi_{\text{dist}}\rangle\} = \{|\Psi_g\rangle\}.$$

3.2.3. Matrice de Green des Nanotubules (n,m) .

3.2.3.1. Opérateur \hat{g}_{dist} et projection sur la base des fonctions propres de \hat{H}_{dist} .

La démarche adoptée au chapitre I, paragraphe 1.2.5. reste valable ici et nous la reprenons intégralement. D'après les remarques faites précédemment, nous conservons les mêmes paramètres de liaisons fortes α_0 et les fonctions d'onde de Bloch gardent la même forme qu'en 1.2.

L'opérateur \hat{g}_{dist} est défini par : (\hat{I} est la matrice unité)

$$\hat{g}_{\text{dist}}(z) = [\hat{I}z - \hat{H}_{\text{dist}}]^{-1} \quad (3.3)$$

La projection de l'opérateur \hat{g}_{dist} sur la base des fonctions propres $\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}$ conduit à la matrice suivante :

$$(\hat{g}_{\text{dist}})_{\{|\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z & -\langle \psi_k^A | (\hat{H}_g + \hat{V}_{AB}) | \psi_k^B \rangle \\ -\langle \psi_k^B | (\hat{H}_g + \hat{V}_{AB}) | \psi_k^A \rangle & z \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Les termes hors diagonale sont complexes conjugués l'un de l'autre. On se limite aux plus proches voisins dans le plan de graphène. Le premier membre de chacun de ces deux termes a déjà été calculé au chapitre I :

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H}_g | \psi_{\vec{k}}^B \rangle &= \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_{A_0})} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_{A_0}) \hat{H}_g \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r \\ &= \alpha_0 f(k_x, k_y) \end{aligned} \quad (3.5)$$

avec $f(k_x, k_y)$ le facteur de structure du graphène. Le terme conjugué a pour expression :

$$\langle \psi_{\vec{k}}^B | \hat{H}_g | \psi_{\vec{k}}^A \rangle = \alpha_0 f^*(k_x, k_y) \quad (3.6)$$

Le deuxième membre est dû à l'action de l'opérateur perturbation \hat{V} et s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_A e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_B e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_B} \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) \hat{V}_{AB} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r \\ &= \frac{1}{N} \sum_{A,B} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Avec $V_{AB} = \int_{\Omega} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_A) \hat{V}_{AB} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B) d^3r$, on obtient finalement :

$$\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \quad (3.8)$$

Le complexe conjugué de (3.7) étant donné par :

$$\langle \psi_{\vec{k}}^B | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle = \sum_B e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \quad (3.9)$$

Nous avons introduit au chapitre II l'effet du potentiel de couplage \hat{V} sur les orbitales atomiques en fonction de la position de l'atome de carbone B par rapport à la ligne neutre passant par un atome de référence A_0 . Les composantes V_{AB} dépendent de la chiralité et du rayon des tubes. On peut écrire $\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H}_{\text{dist}} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle$ sous la forme :

$$\boxed{\langle \psi_{\vec{k}}^A | \hat{H}_{\text{dist}} | \psi_{\vec{k}}^B \rangle = \alpha_0 f(k_x, k_y) + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB}} \quad (3.10)$$

et bien sûr :

$$\langle \psi_{\vec{k}}^B | \hat{H}_{\text{dist}} | \psi_{\vec{k}}^A \rangle = \alpha_0 f^*(k_x, k_y) + \sum_B e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \quad (3.11)$$

La projection de l'opérateur \hat{G}_{dist} sur la base des fonctions propres $\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}$ prend ainsi la forme :

$$(\hat{G}_{\text{dist}})_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z & -\alpha_0 f(k_x, k_y) - \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \\ -\alpha_0 f^*(k_x, k_y) - \sum_B e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} & z \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

3.2.3.2. Fonctions de Green partielles des nanotubules (n_1, n_2) .

On obtient les fonctions de Green des nanotubules (n_1, n_2) en inversant la matrice précédente :

$$(\hat{G}_{\text{dist}})^{-1}_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \frac{1}{z^2 - \left| \alpha_0 f + \sum_B e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \right|^2} \times \begin{pmatrix} z & \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \\ \alpha_0 f^* + \sum_B e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} & z \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

On déduit l'expression générale de la fonction de Green $G(\vec{I}, \vec{I}, z)$ en sommant chacun des termes de (3.13) sur les valeurs de \vec{k} possibles dans la première zone de Brillouin du graphène. Dans le cas des nanotubules, systèmes quasi-un-dimensionnels, les valeurs permises de \vec{k} vérifient la contrainte $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi m$, avec m un entier. Cette contrainte sélectionne les valeurs de \vec{k} qui appartiennent alors à des droites parallèles dans la première zone de Brillouin du graphène. D'après la relation (1.29), on peut définir la fonction de Green partielle associée à la droite (m) par :

$$G^{(m)}(\vec{I}, \vec{I}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite (m)}} \frac{z}{z^2 - \left| \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \right|^2} d\vec{k} \quad (3.14)$$

La fonction de Green totale des tubules (n_1, n_2) est simplement la somme des fonctions de Green partielles $G^{(m)}(\vec{I}, \vec{I}, z)$ sur toutes les droites permises (m) dans la première zone de Brillouin (1-D) :

$$G(\vec{l}, \vec{l}, z) = \sum_{(m)} G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z)$$

Les prolongements partiels peuvent être définis de la même façon, d'après l'expression vue en annexe A :

$$G^{(m)\pm}(\vec{l}, \vec{l}, E \pm i\varepsilon) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{droite}_{(m)}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - \left| \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \right|^2} dk \quad (3.15)$$

le prolongement total étant défini par :

$$G^\pm(\vec{l}, \vec{l}, E) = \sum_{\substack{\text{droite} \\ (m)}} G^{(m)\pm}(\vec{l}, \vec{l}, E) \quad (3.16)$$

3.2.3.3. Expression de la densité des états électroniques π des nanotubules (n_1, n_2) .

D'après les expressions des prolongements partiels (3.14) et des relations (A.64) et (A.65) de l'annexe A, la densité partielle des états électroniques π par site du tubule (n_1, n_2) ; $\rho^{(m)}(E)$ est donnée par :

$$\rho^{(m)}(E) = \mp \frac{1}{\pi} \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \text{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{droite}_{(m)}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - \left| \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \right|^2} dk \right] \quad (3.17)$$

La densité des états électroniques π par site des nanotubules (n_1, n_2) , aux plus proches voisins, est donnée par la somme, sur toutes les droites permises dans la zone de Brillouin (1-D), des densités partielles :

$$\rho(E) = \sum_{(m)} \rho^{(m)}(E) \quad (3.18)$$

(m) représente l'index de la droite permise dans la zone de Brillouin.

La condition de périodicité à la circonférence des tubules étant une contrainte qui abaisse la dimensionnalité du graphène (2-D), la dimension d du système peut être choisie égale à un, d'où l'expression de la densité des états électroniques π (1-D), par site, des nanotubules (n_1, n_2) :

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{2\pi^2} \frac{\Omega}{N} \text{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{(m)} \int_{\text{droite}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - \left| \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} \right|^2} dk \right] \quad (3.19)$$

3.2.3.4. Conclusion.

L'expression (3.19) nous permet de déterminer de manière numérique et analytique, la densité des états électroniques π des nanotubes en fonction de leur chiralité, en tenant compte des effets de la courbure. Nous allons utiliser cette forme dans les cas limites des tubes zigzag $(n,0)$ et armchair (n,n) . Ces deux types de tubes conduisent à des expressions simples et renseignent sur tous les autres types de tubes (n_1, n_2) .

3.3. Propriétés Electroniques des Tubes Zigzag $(n,0)$.

Nous avons indiqué au premier chapitre que, lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure, les tubes zigzag $(n,0)$ présentaient deux types de propriétés; semiconducteur lorsque $n \neq 3q$ - quand aucune droite permise ne passe par le coin K- et métallique lorsqu'une droite permise passe par K - c'est-à-dire quand $n = 3q$ -. Nous montrons que la distorsion angulaire des liaisons σ , décrite au chapitre II, induit une instabilité analogue aux instabilités de Peierls, rencontrées pour certains polymères.

3.3.1. Tubes $(n,0)$ et Prise en Compte des Effets de la Courbure.

3.3.1.1. Matrice (g_{dist}) des tubes $(n,0)$.

Dans le cas des tubes zigzag $(n,0)$ et avec les conventions de la figure 1.5, on a montré au chapitre II, par des considérations de symétrie, que $V_{AB1} = V_{AB2}$ et $V_{AB3} = 0$. $\sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB}$

s'écrit par conséquent aux premiers voisins :

$$\sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} = V_{AB1,2} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{AB}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{AB}_2} \right) \quad (3.20)$$

avec $V_{AB1,2} = V_{AB1}$ ou V_{AB2} . Avec les coordonnées des atomes B_i , A étant pris comme référence, on obtient pour les tubes zigzag :

$$\begin{aligned} \sum_B e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B-\vec{R}_A)} V_{AB} &= V_{AB_{1,2}} \left(e^{i\left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x + \frac{a}{2}k_y\right)} + e^{i\left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x - \frac{a}{2}k_y\right)} \right) \\ &= 2V_{AB_{1,2}} \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Pour pouvoir exprimer les densités partielle (3.16) et totale (3.18), on a besoin de mettre la grandeur complexe $\Theta(k_x, k_y) = \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B-\vec{R}_A)} V_{AB}$ sous une forme plus explicite. A partir de

l'expression du facteur de structure $f(k_x, k_y)$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Theta(k_x, k_y) &= \alpha_0 \left(e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} + 2 \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \right) + 2V_{AB_{1,2}} \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \\ &= \alpha_0 e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} + 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Le module de la fonction complexe $\Theta(k_x, k_y)$ est donné par :

$$|\Theta(k_x, k_y)|^2 = \alpha_0^2 + 4(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}})^2 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\alpha_0(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \quad (3.23)$$

De (3.22) on peut déduire l'expression des composantes $(g_{\text{dist}})_{AB}$ de la matrice (g_{dist}) du tubule zigzag, projection de l'opérateur \hat{g}_{dist} sur la base des fonctions de Bloch mono-électroniques :

$$(g_{\text{dist}})_{AA} = (g_{\text{dist}})_{BB} = Z$$

et,

$$(g_{\text{dist}})_{AB} = -\alpha_0 e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} - 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \quad \text{et son complexe conjugué,}$$

$$(g_{\text{dist}})_{BA} = -\alpha_0 e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} - 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x}.$$

3.3.1.2. Fonctions de Green partielles des nanotubes zigzag (n,0).

On obtient les fonctions de Green partielles des nanotubes zigzag en inversant la matrice du paragraphe précédent, en utilisant pour simplifier les expressions, la fonction $\Theta(k_x, k_y)$ définie par la relation (3.22) :

$$(\hat{G}_{\text{dist}})^{-1} \{ |\psi_k^A\rangle, |\psi_k^B\rangle \} = \frac{1}{z^2 - |\Theta(k_x, k_y)|^2} \times \begin{pmatrix} z & \Theta(k_x, k_y) \\ \Theta^*(k_x, k_y) & z \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

Les fonctions de Green partielles, correspondant à chaque droite (m) permise dans la première zone de Brillouin du graphène, sont données par la somme (continue), sur les valeurs de k décrivant les droites permises, de chacune des composantes de la matrice (3.24). Seuls les éléments de la diagonale nous intéressent :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite (m)}} \frac{z}{z^2 - |\Theta(k_x, k_y)|^2} dk \quad (3.25)$$

Les prolongements partiels sont, comme précédemment, définis par :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, E \pm i\varepsilon) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{droite (m)}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - |\Theta(k_x, k_y)|^2} dk \quad (3.26)$$

3.3.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS.

3.3.2.1. Expression des relations de dispersion.

Les valeurs propres $E(\vec{k})$ de l'Hamiltonien \hat{H}_{dist} sont les pôles des fonctions de Green partielles $G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z)$. Il y a par conséquent autant de relations de dispersion que de droites permises dans la première zone de Brillouin.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, la condition de périodicité à la circonférence du tube est une contrainte, qui impose, dans le cas des tubes zigzag, à k_y d'être telle que :

$$k_y^m = \frac{m}{N_y} \frac{2\pi}{a} \quad \text{avec } m \in [0, N_y], \quad N_y \text{ étant le nombre de cellules unité (1-D) réduites utilisées}$$

pour construire le tube (ou le nombre d'atomes de carbone sur la circonférence). Dans un schéma

de cellule unité (1-D) réduite, que nous utiliserons pour simplifier les calculs, la zone de Brillouin est rectangulaire (figure 1.19 a. du chapitre I) et les valeurs de k_x appartiennent à l'intervalle (pour chaque droite (m)) :

$$-\frac{\pi}{a\sqrt{3}} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}} \quad (3.27)$$

Les pôles de (3.25) sont donnés par :

$$z^2 - \left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2 = 0 \Leftrightarrow z = \pm \sqrt{\left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2}$$

On en déduit l'expression des valeurs propres $E(\vec{k})$:

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\alpha_0^2 + 4(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}})^2 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4\alpha_0(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right)} \quad (3.28)$$

Remarquons, comme l'indique (3.28), que le signe \pm traduit l'existence de deux sites A et B différents dans le graphène. D'après la condition de périodicité rappelée plus haut, les relations de dispersions partielles prennent la forme :

$$E^{(m)}(k_x) = \pm \sqrt{\alpha_0^2 + 4(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}})^2 \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) + 4\alpha_0(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right)} \quad (3.29)$$

3.3.2.2. Relation de dispersion hors courbure.

Lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure, c'est à dire si $V_{AB_{1,2}} = 0$, les relations de dispersion précédentes prennent la forme proposée par Saito et al [Saito R. (1992)] :

$$E^{(m)}(k_x) = \pm \alpha_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) + 4 \cos\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right)}$$

On peut représenter ces courbes pour $N_y = 6$ par exemple. Il y a dans ce cas $2(N_y + 1) = 14$ courbes comme l'indique la figure 3.1. (m variant de 0 à N_y).

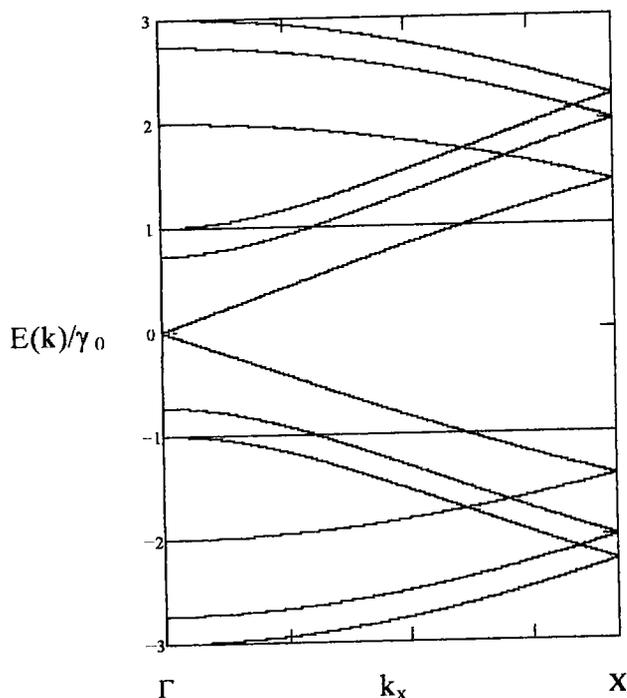


Figure 3.1 : Courbes de dispersions du tubule (6,0), m varie de 0 à 6. Les énergies correspondant à la droite $m = 2q$ sont dégénérées en Γ . Le corps correspondant est métallique tant qu'on néglige l'effet de la distorsion.

Nous ne revenons pas sur la représentation graphique des courbes de densité des états électroniques qui ont déjà été présentées au premier chapitre.

3.3.2.3. DOS hors courbure.

Lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure, les fonctions de Green partielles des nanotubules zigzag prennent la forme :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite}} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_x \right) \right)} dk$$

Cette forme est intégrable de manière analytique par la méthode des résidus exposée en annexe B. Les valeurs de k_x décrivant la relation (3.27) et $\Omega = Na_0\sqrt{3}$, on obtient, après changement de variable, la forme suivante :

$$G^{(m)}(\bar{1}, \bar{1}, z) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk \quad (3.30)$$

Le calcul du DOS de manière analytique, conduit d'après (B.17) à l'expression suivante de la densité partielle des états électroniques π des nanotubules zigzag sans tenir compte de la courbure :

$$\rho_{zz}^{(m)}(E) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \frac{-|E| \times \theta(E, \alpha_0(1-2\alpha(m)), \alpha_0(1+2\alpha(m)))}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1-2\alpha(m))^2} \sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1+2\alpha(m))^2}} \quad (3.31)$$

Avec $\alpha(m) = \cos\left(\frac{m\pi}{N_y}\right)$, on obtient une densité totale des états électroniques π des nanotubules zigzag donnée par : $\rho_{zz}(E) = \sum_m \rho_{zz}^{(m)}(E)$, c'est à dire :

$$\rho_{zz}(E) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \sum_{(m)} \frac{|E| \times \theta\left(|E|, \alpha_0\left(1 - 2 \cos \frac{m\pi}{N_y}\right)\right) \times \theta_{inv}\left(|E|, \alpha_0\left(1 + 2 \cos \frac{m\pi}{N_y}\right)\right)}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2\left(1 - 2 \cos \frac{m\pi}{N_y}\right)^2} \sqrt{\alpha_0^2\left(1 + 2 \cos \frac{m\pi}{N_y}\right)^2 - E^2}} \quad (3.32)$$

Toutes les figures de DOS des tubules zigzag représentées au premier chapitre ont été tracées en utilisant l'expression (3.32).

L'analyse de la forme analytique (3.32) de la densité des états électroniques des nanotubules zigzag montre que la dépendance en énergie de cette fonction est en $\sum_m |E| / \sqrt{E^2 - E_m} \sqrt{E_m' - E^2}$.

Cette loi rappelle celle que nous avons établie dans le cas du trans-polyacéthylène, soulignant ainsi la grande analogie entre les propriétés électroniques de cette chaîne polymérisée (1-D) et celles des nanotubules. Cette variation avec E est sensiblement différente de celle en $1/\sqrt{E - E_i}$, rencontrée dans les systèmes (1-D) habituels, tels que les fils quantiques [Li Q.P. et al (1991)]. En revanche, comme dans le cas de ces fils quantiques où le confinement induit l'apparition de niveaux d'énergie discrets E_i , - dont la loi dépend de la nature du potentiel de confinement des électrons à la surface du fil quantique - on trouve aussi, dans le cas des nanotubules, ce type de niveaux discrets. L'expression (3.32) permet d'en donner la loi pour les tubules zigzag :

$$E_m = \alpha_0 \left(1 \pm 2 \cos \frac{m \pi}{N_y} \right) \quad (3.33)$$

Lorsque $N_y = 3q$, (condition de métallicité), on constate, d'après (3.33), que, pour $m = 2q$ ou q , $E_m = 0$ fait partie des niveaux discrets autorisés. Dans ce cas, le tubule est métallique. On retrouve là un résultat déjà évoqué par l'analyse des relations de dispersion.

La densité des états électroniques présente par conséquent des singularités pour ces valeurs discrètes de E . Dans les systèmes physiques réels, on peut penser que le désordre induit par les impuretés et les défauts du réseau, a pour conséquence une atténuation de ces singularités. Cependant la confirmation expérimentale de la formation de ces niveaux discrets a pu être faite pour les nanotubules. En effet, Olk et al [Olk H. (1994)] associent ces niveaux discrets aux pics de discontinuité qu'ils ont observés dans leurs mesures de la conductance électrique des nanotubules.

3.3.2.4. DOS et prise en compte de la courbure.

On peut facilement étendre la résolution analytique du DOS par la méthode des résidus, au cas où l'on tient compte de la courbure. La fonction de Green (3.25) s'écrit alors :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left[1 + 4 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right)^2 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right]} dk$$

La comparaison de l'expression précédente avec (3.30) montre qu'il suffit, dans le cas présent, de poser $\alpha(m) = \left(1 + \frac{V_{AB_{1,2}}}{\alpha_0} \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right)$ pour retrouver exactement la même forme de densité des états électroniques qu'en (3.32). On obtient ainsi :

$$\rho_{zz}^{dist}(E) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \sum_{(m)} \frac{|E| \times \theta \left(|E|, \alpha_0 \left(1 - 2 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \right) \times \theta_{inv} \left(|E|, \alpha_0 \left(1 + 2 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \right)}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2 \left(1 - 2 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right)^2} \sqrt{\alpha_0^2 \left(1 + 2 \left(1 + V_{AB_{1,2}}/\alpha_0 \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right)^2 - E^2}}$$

Les caractéristiques de la densité des états électroniques π lorsqu'on tient compte de la courbure sont essentiellement les mêmes que celles que nous avons déjà indiquées au paragraphe précédent. On constate simplement que les niveaux d'énergie discrets sont dans ce cas décrits par :

$$E_m = \alpha_0 \left(1 \pm 2 \left(1 + V_{AB_{1,2}} / \alpha_0 \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \quad (3.34)$$

3.3.2.5. Cas des nanotubules (3q,0). Ouverture d'un gap.

Dans le cas des nanotubules (3q,0), le nombre d'atomes sur la circonférence est tel que $N_y = 3q$. Au point $k_x = 0$ et pour $m = q$, on obtient : $\cos(m\pi/N_y) = 1/2$ et dans ce cas :

$$E^{(q)}(0) = \pm \left| V_{AB_{1,2}} \right| \quad (3.35)$$

On peut en déduire que lorsqu'on tient compte de la courbure, par l'intermédiaire du couplage entre la distorsion angulaire et les électrons π , il y a ouverture, en $k_x = 0$ - c'est à dire au point Γ - d'un gap d'amplitude égale à $2 \left| V_{AB_{1,2}} \right|$.

La présence du terme de couplage $V_{AB_{12}}$ dans l'expression des énergies discrètes (3.34) du DOS montre que le niveau discret E_q correspond à l'ouverture du gap (3.35), puisque $E_q = V_{AB_{12}}$.

Les nanotubules (3q,0), qui vérifient la condition de métallicité, perdent leur caractère métallique lorsqu'on tient compte de courbure dans les propriétés électroniques. Il s'agit d'une forme d'instabilité de Peierls.

3.3.3. Energie totale des Tubules Zigzag (n,0).

3.3.3.1. Expression de l'énergie totale.

L'énergie totale des tubules comporte l'énergie $E(k)$ des électrons π , mais aussi une contribution due à la déformation angulaire des liaisons σ : E_σ .

L'énergie totale $E^T(\vec{k})$ par cellule unité (1-D) du plan de graphène déformé cylindriquement est alors donnée par :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \sum_{\vec{k}_{occ}} E(\vec{k}, \delta\theta) + N_y E_\sigma(\delta\theta)$$

On peut remplacer la somme discrète par une intégrale en écrivant :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \frac{\Omega}{(2\pi)^1} \int_{1ZB} E(\vec{k}, \delta\theta) d\vec{k} + N_y E_\sigma(\delta\theta)$$

D'après le premier chapitre, la cellule unité (1D) du nanotubule zigzag ($N_y, 0$) a pour longueur $\Omega = N_y a_0 \sqrt{3}$. On en déduit l'énergie totale par cellule unité réduite (1-D), $e^T = E^T/N_y$:

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \int_{1ZB} E(\vec{k}, \delta\theta) d\vec{k} + E_\sigma(\delta\theta)$$

Les valeurs de k , permises par la condition de périodicité, décrivent N_y+1 droites parallèles dans la première zone de Brillouin (1D) du tubule. D'après la formule (2.21) du chapitre II, on a :

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \times \frac{1}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_y} \int_{-\pi/a\sqrt{3}}^{\pi/a\sqrt{3}} E^m(k, \delta\theta) dk + E_\sigma(\delta\theta)$$

Il suffit de remplacer $E^{(m)}(k, \delta\theta)$ par son expression (3.28) et $E_\sigma(\delta\theta)$ par $K_\sigma \delta\theta^2/2$ dans la formule précédente et d'intégrer selon k .

3.3.3.2. Minimalisation de l'énergie totale.

Pour déterminer la forme de l'opérateur $\hat{V}(\delta\theta)$ qui permet de minimaliser l'énergie totale par cellule unité, pour une valeur de $\delta\theta = \pi/2N_y$ qui correspond au tubule lorsqu'il est fermé, nous avons essayé plusieurs formes simples, partant d'un développement en série entière de $\hat{V}(\delta\theta)$ au voisinage de la situation plane du graphène. La forme linéaire est la seule qui permette, d'après nos calculs, la minimalisation souhaitée. On pose donc :

$$\boxed{V = \alpha \delta\theta} \quad (3.36)$$

avec α une constante de couplage entre les électrons π et la distorsion angulaire pour un tubule donné. L'expression de l'énergie totale par cellule unité devient ainsi :

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \times \frac{\alpha_0}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_y} \int_{-\pi/a\sqrt{3}}^{\pi/a\sqrt{3}} \sqrt{1 + 4 \left(1 + \frac{|\alpha \delta\theta|}{\alpha_0}\right)^2 \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) + 4 \left(1 + \frac{|\alpha \delta\theta|}{\alpha_0}\right) \cos\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_x\right)} dk + \frac{1}{2} K_\sigma \delta\theta^2$$

En effectuant le changement de variable $k = k_x a\sqrt{3}$ et en intégrant sur $[0, \pi/a\sqrt{3}]$ vu la parité de la fonction cosinus, on obtient encore :

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{2}{\pi\sqrt{3}} \times \frac{\alpha_0}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_y} \int_0^\pi \sqrt{1 + 4 \left(1 + \frac{|\alpha\delta\theta|}{\alpha_0}\right)^2 \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) + 4 \left(1 + \frac{|\alpha\delta\theta|}{\alpha_0}\right) \cos\left(\frac{m\pi}{N_y}\right) \cos\left(\frac{k}{2}\right)} dk \quad (3.37)$$

$$+ \frac{1}{2} K_\sigma \delta\theta^2$$

3.3.3.3. Valeurs de K_σ et de α .

En l'absence de valeurs expérimentales liant les propriétés électroniques et la chiralité des tubules, nous prenons comme référence les calculs effectués par d'autres auteurs (Hamada et al) pour proposer des valeurs à K_σ et α . Nous supposons à priori que K_σ garde la même valeur pour tous les types de tubules; en revanche, α pourra varier d'un tubule à un autre, car on peut supposer que l'intensité du couplage dépend du corps étudié.

Nous prenons les tubules (6,0) ou (9,0) comme référence. Hamada et al indiquent respectivement des gaps non négligeables d'environ 200meV et 90meV pour les deux tubules précédents.

La figure 3.2 montre l'énergie totale par cellule unité qui correspond au tubule zigzag (9,0) fermé. Les deux minima absolus correspondent à l'angle de distorsion $\delta\theta_0$ qui assure l'équilibre du tubule.

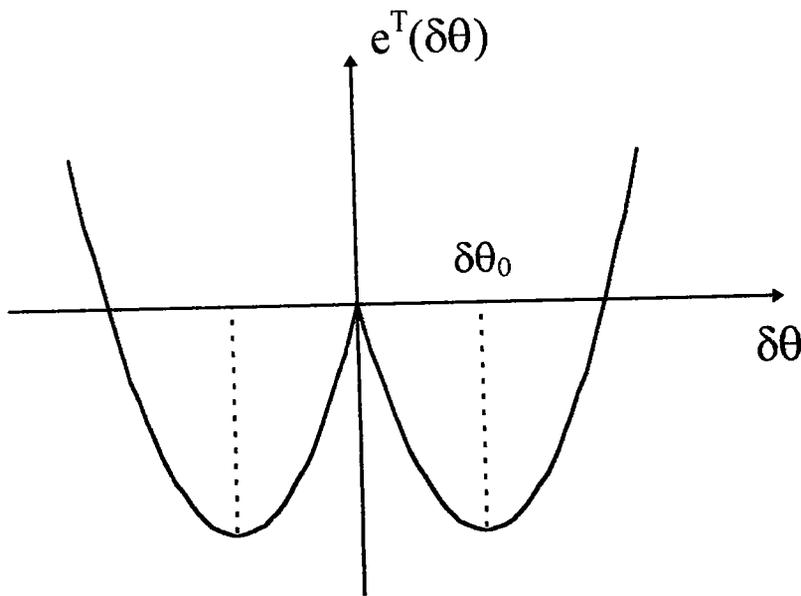


Figure 3.2 : Energie totale par cellule unité du tubule (9,0).

En prenant K_σ égale à 2eV , on obtient dans le cas du nanotubule (9,0) un minimum de l'énergie totale par cellule unité pour $\delta\theta_0 = \pi/18 = 0.174\text{rd}$. Pour cette valeur de K_σ la constante de couplage vaut $\alpha = 0.33\text{eV}$, ce qui correspond à un gap : $E_g = 2\alpha\delta\theta_0$ de 90meV .

Les gap correspondant à ces tubules - qui vérifient normalement la condition de métallicité - sont non nuls lorsqu'on tient compte de la déformation. Leur valeur est simplement, d'après le paragraphe 3.3.2.5, le double de la valeur du potentiel (courbe 3.3). Nous avons reporté ces valeurs en fonction du nombre d'atomes N_y sur la circonférence, dans le tableau 3.1.

N_y	gap (en meV)
6	199
9	92
12	52
15	34

Tableau 3.1 Valeurs des gap obtenus pour les nanotubules (3q,0) lorsque la courbure est prise en compte.

Ces gap vérifient une loi en $1/N_y^2$, ce qui correspond bien à la variation indiquée par Hamada et al [Hamada N. (1992)].

Avec les valeurs des paramètres utilisés dans notre modèle, lorsque N_y est compris entre 6 et 15, les gap des tubules (3q,0) ont une valeur supérieure à l'énergie de température ambiante -25meV . Ces corps peuvent être supposés semi-conducteurs à faibles gap même à température ambiante. L'instabilité de Peierls est non négligeable pour ce type de conducteurs quasi-(1-D).

3.3.3.4. Lois de variation de V et de α .

Nous avons répété les calculs de minimalisation en conservant la valeur précédemment calculée de la constante élastique $K_\sigma = 2\text{eV}$ pour toute une série de nanotubules zigzag. Nous avons ainsi déterminé pour chacun de ces tubules les valeurs de V et α . Nous trouvons, comme l'indique la figure 3.3, une variation du potentiel V de ces tubules en $1/N_y^2$. Nous avons aussi indiqué sur cette figure les valeurs du potentiel pour les tubules (3q,0).

La figure 3.3 indique que la loi de variation de V en fonction de $1/N_y^2$ est bien approchée par une droite d'équation :

$$V = \frac{3.52}{N_y^2} \text{ eV} \quad (3.38)$$

R_t étant proportionnel à N_y , le potentiel V obéit aussi à une loi en $1/R_t^2$, rappelant ainsi la loi de variation de l'énergie élastique de déformation d'une barre ou d'une plaque en mécanique des milieux continus.

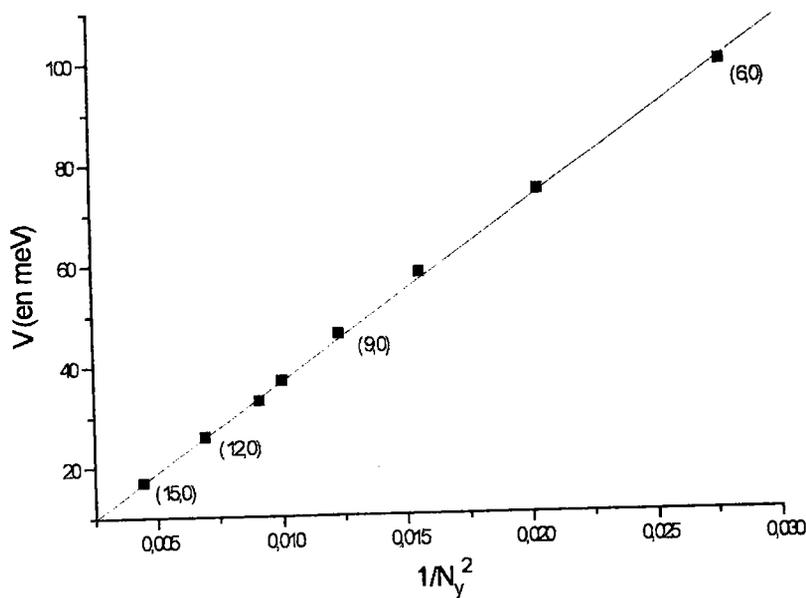


Figure 3.3 : Potentiel de déformation des tubules (n,0).

Le coefficient de couplage α varie d'un tubule à l'autre en fonction du diamètre de ceux-ci, indiquant que le couplage entre la déformation et les électrons est fonction du corps étudié. Comme l'indique la figure 3.4, nous avons trouvé une loi de variation inversement proportionnelle aux rayons des tubules zigzag bien approchée par une droite de pente **2.16 eV**:

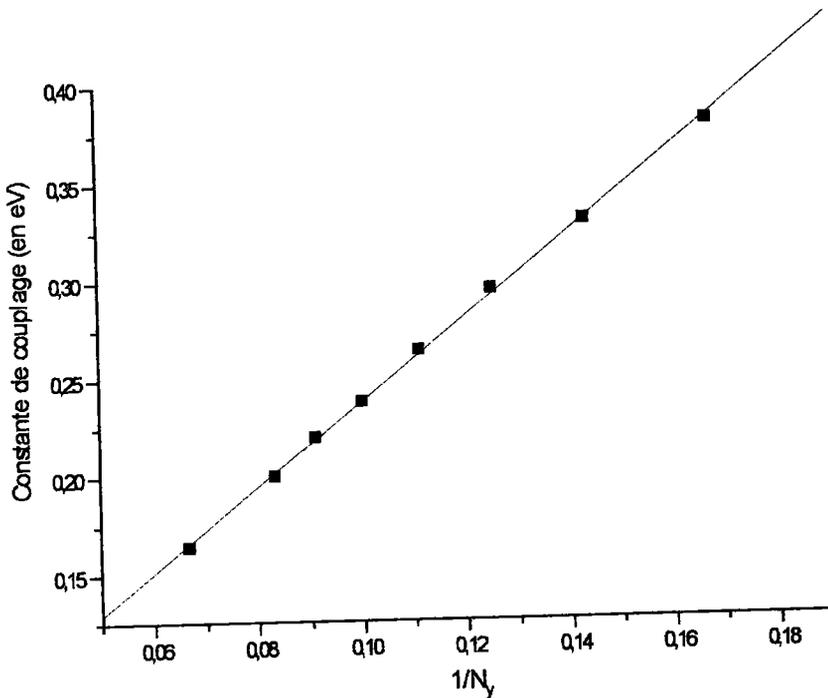


Figure 3.4 : Loi de variation de la constante de couplage α .

Les lois de variation de α ou de V que nous venons de déterminer nous permettent de représenter les figures des relations de dispersion et du DOS des nanotubes zigzag (n,0) lorsqu'on tient compte de la courbure.

3.3.4. Représentation de $E(k)$ et du DOS. GAP des Nanotubes (n,0).

Nous nous limiterons aux courbes représentant les propriétés électroniques du tube (9,0) qui possède un diamètre de 0.71nm. Ce diamètre est celui qu'on estime comme la borne inférieure des diamètres expérimentalement réalisables. Pour plus de clarté, nous ne représentons que les branches des valeurs propres $E(k)$ qui induisent le gap.

3.3.4.1. Relations de dispersion des tubes (n,0).

L'expression (3.29) nous permet de représenter les courbes de dispersion énergétique lorsqu'on tient compte de la courbure. La figure 3.5 montre les branches $\pm E^{(6)}(k) - (2q)$ pour les branches de dispersion et (q) pour le DOS - qui présentent un gap égal à 92meV au point Γ . Nous avons représenté sur la figure 3.6, un agrandissement de la zone avoisinant ce gap.

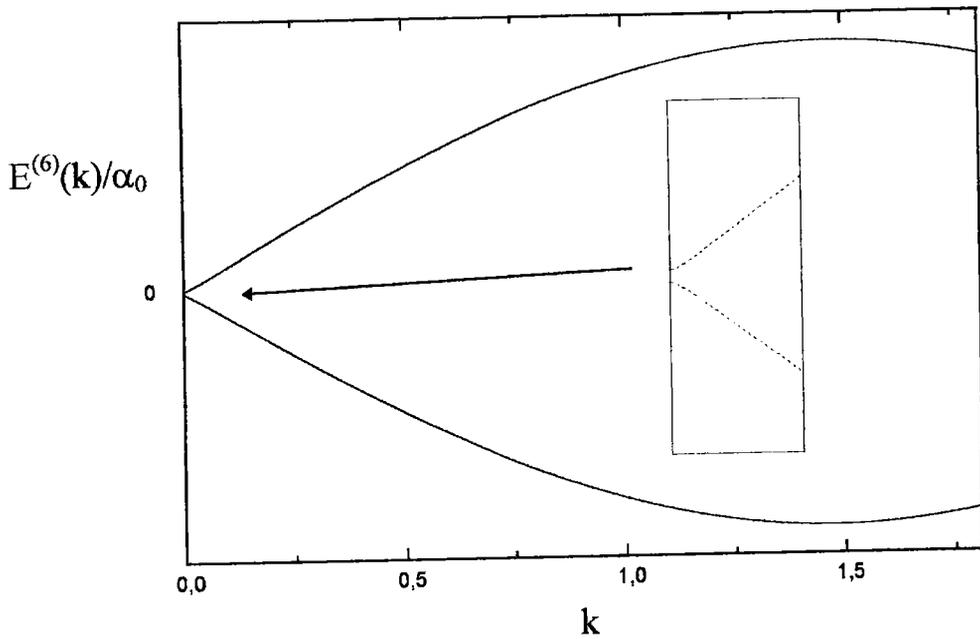


Figure 3.5 : Branche de dispersion $E^{(6)}(k)$ du nanotubule $(9,0)$. La courbe présente un gap de 92meV en $k = 0$. Nous avons représenté en insertion, un agrandissement de la zone proche du gap.

3.3.4.2. DOS des tubules $(n,0)$.

La méthode des fonctions de Green nous permet de donner une représentation graphique de la densité des états électroniques π du nanotubule $(9,0)$ lorsqu'on introduit la courbure. La figure 3.6 montre, en insertion dans la densité des états électroniques, un gap de 92meV, centré sur l'énergie de Fermi $E_F = 0\text{eV}$. Ce gap est dû à l'introduction de la courbure dans les propriétés électroniques.

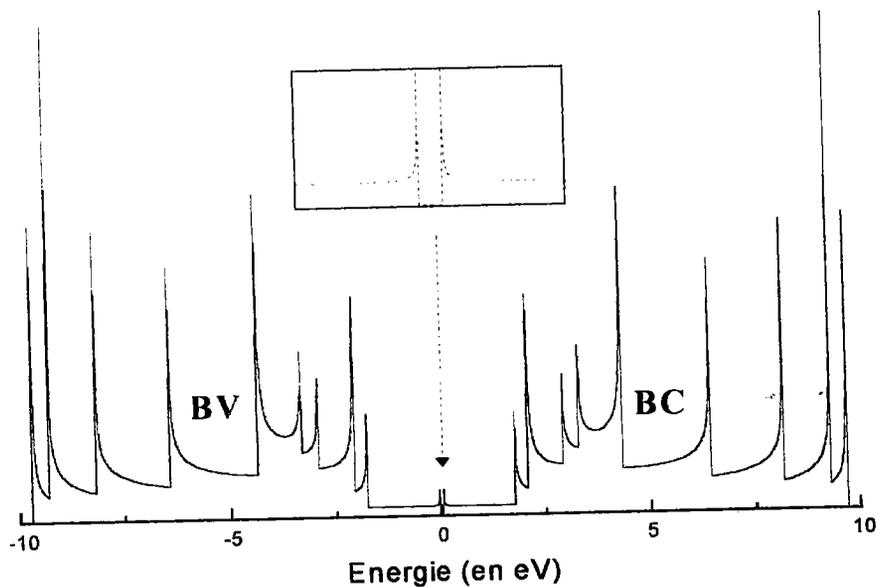


Figure 3.6 : DOS du tubule $(9,0)$ par la méthode des fonctions de Green lorsqu'on introduit la courbure. Nous avons représenté en insertion, un agrandissement de la zone avoisinant le gap.

Nous représentons aussi une figure correspondant au DOS du tubule $(10,0)$ qui est un semi-conducteur à large gap, puisque $E_g = 1.212 \text{ eV}$ avec les paramètres de notre modèle. On remarque les discontinuités de type Van Hove qui correspondent aux niveaux discrets (3.34). Le gap est donné par la droite et le niveau $(m) = (3)$.

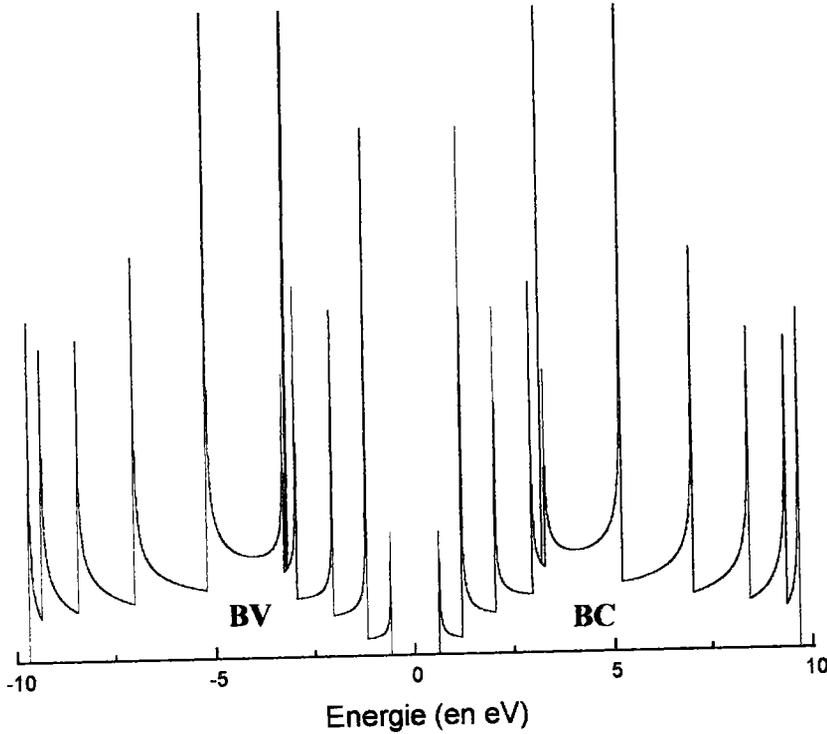


Figure 3.7 : DOS du tubule $(10,0)$. Ce tubule présente un large gap direct de 1.212 eV correspondant aux niveaux discrets (et à la droite) $(m) = (3)$.

3.3.4.3. GAP des tubules $(n,0)$.

Le DOS donne accès aux gap des tubules zigzag, il suffit pour cela de calculer la valeur du niveau d'énergie discret le plus proche de l'énergie de Fermi. Le gap est toujours donné, pour un tubule $(n,0)$ quelconque, par le niveau d'énergie discret $E^{(m)}$ qui correspond à la droite permise (m) la plus proche du coin K de la zone de Brillouin (2-D) du graphène. L'analyse de la position de ces droites par rapport à K a été faite au premier chapitre. Nous avons signalé que les tubules zigzag pouvaient être rangés en trois sous-catégories. Selon le nombre d'atomes N_y sur la circonférence, on a :

- $N_y = 3q - 1$: La droite permise la plus proche du coin est en-dessous de K.
- $N_y = 3q$: La droite permise la plus proche du coin passe par K.
- $N_y = 3q + 1$: La droite permise la plus proche du coin est au-dessus de K.

Nous pouvons signaler la règle générale suivante : Le niveau d'énergie discret $E^{(m)}$ qui donne le gap pour tout type de tubule zigzag, est celui qui correspond à $m = q$.

Les gap E_g vérifient par conséquent la règle :

$$\begin{cases} N_y = 3q - 1 & E_g = 2\alpha_0 \left(1 - 2 \left(1 + \frac{V_{AB}}{\alpha_0} \right) \cos \frac{q\pi}{3q-1} \right) \\ N_y = 3q & E_g = 2V_{AB} \\ N_y = 3q + 1 & E_g = 2\alpha_0 \left(1 - 2 \left(1 + \frac{V_{AB}}{\alpha_0} \right) \cos \frac{q\pi}{3q+1} \right) \end{cases} \quad (3.39)$$

Nous avons représenté sur la figure 3.8, les gap des tubules zigzag tels que $N_y \neq 3q$.

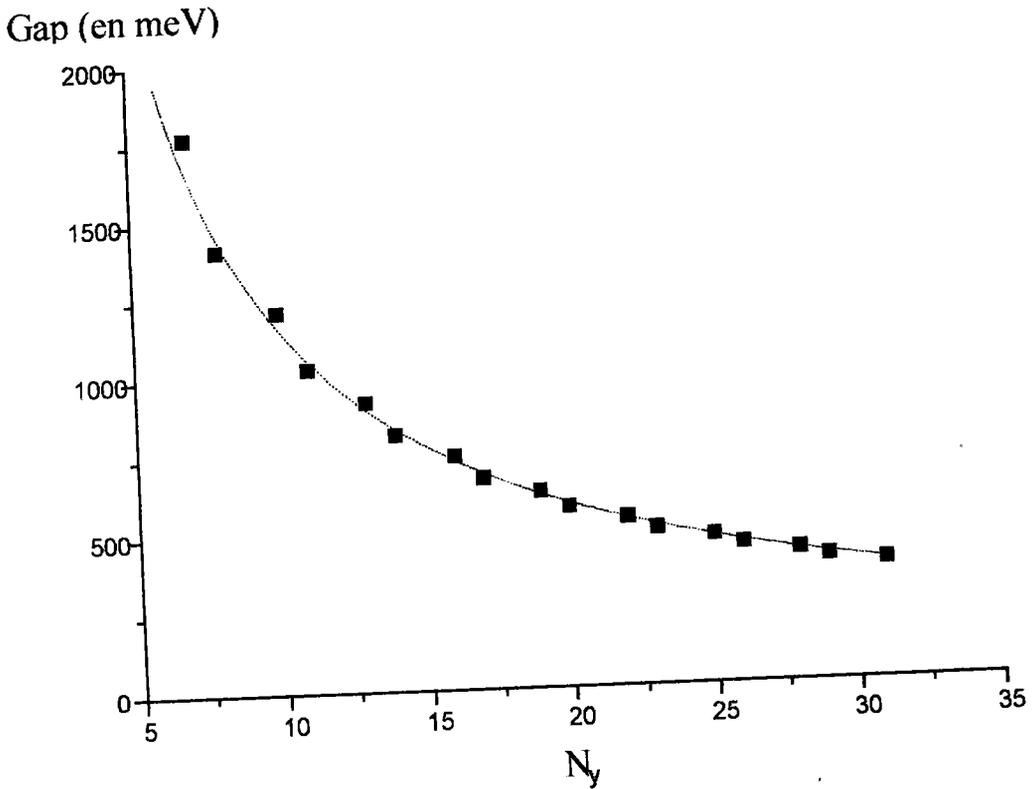


Figure 3.8 : Gap des tubules zigzag $(N_y,0)$ tels que $N_y = 3q-1$ et $N_y = 3q+1$.

La courbe en pointillés est la meilleure approximation de $E_g(N_y)$, elle obéit à une loi proportionnelle à l'inverse du nombre N_y - ou de R_t , ce qui est équivalent - d'atomes sur la circonférence du tubule :

$$E_g = \frac{11.6}{N_y} \text{eV}$$

Ce résultat est conforme d'une part aux calculs de Saito et al [Saito R. (1993)] et d'autre part aux premières mesures effectuées par Olk et al [Olk C.H. (1994)]. Ces derniers ont réalisé des mesures par spectroscopie et microscopie à effet tunnel sur une gamme de nanotubules à plusieurs parois, ayant des diamètres allant de 0.17 à 9 nm. Les caractéristiques courant-tension de ces échantillons, bien qu'elles soient obtenues dans l'air, correspondent bien à une densité des états électroniques présentant des singularités de type Van Hove, montrant ainsi le caractère (1-D) des nanotubules.

Remarquons, d'après la courbe 3.8, que tous les gaps correspondant aux tubules (3q+1,0) sont légèrement au-dessus de la courbe en $1/N_y$ alors que tous les gaps des tubules (3q-1,0) sont sous cette même courbe. Cette particularité est encore une manifestation de la catégorisation dans les positions de la droite permise la plus proche du coin K.

Signalons que la valeur du coefficient 11.6 eV est sous-estimé d'un facteur approximativement égal à deux par rapport aux mesures. Cette différence peut provenir du fait qu'on ne tient pas compte du recouvrement des orbitales dans notre approche des propriétés électroniques, mais aussi du fait que la valeur des paramètres α et K_σ sont certainement sous-estimés dans notre étude, faute de valeurs expérimentales fiables liant chiralité et propriétés électroniques.

Les gap des tubules (3q,0) vérifient quant à eux une loi en $1/N_y^2$, comme l'indique la figure

$$3.9. : E_g(N_y) = \frac{7.2}{N_y^2} \text{eV}$$

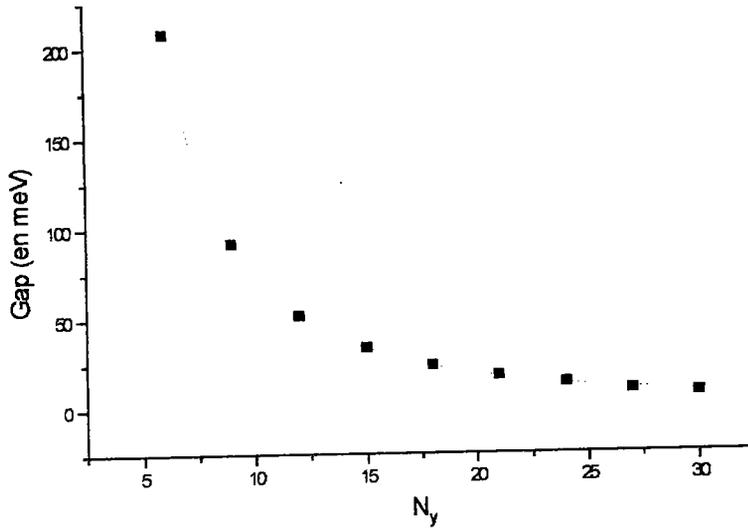


Figure 3.9 : Gap des tubules (3q,0). $E_g(N_y)$ est bien approchée par une loi en $1/N_y^2$.

3.4. Propriétés Electroniques des tubules Armchair (n,n).

3.4.1. Tubules (n,n) et Prise en Compte de la Courbure.

3.4.1.1. Matrice (g_{dist}) des tubules (n,n).

Dans le cas des tubules armchair (n,n) et avec les conventions de la figure 1.5, on a montré au chapitre II, par des considérations de symétrie, que $V_{AB1} = V_{AB2}$ et $V_{AB3} \neq 0$. $\sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB}$

s'écrit par conséquent aux premiers voisins, avec $V_{AB1,2} = V_{AB1}$ ou V_{AB2} :

$$\sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} = V_{AB1,2} \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{AB}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{AB}_2} \right) + V_{AB3} e^{i\vec{k} \cdot \vec{AB}_3} \quad (3.40)$$

Avec les coordonnées des atomes B_i , A étant pris comme référence, on obtient pour les tubules zigzag :

$$\begin{aligned} \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB} &= V_{AB_{1,2}} \left(e^{i\left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x + \frac{a}{2}k_y\right)} + e^{i\left(-\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x - \frac{a}{2}k_y\right)} \right) + V_{AB_3} e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} \\ &= 2V_{AB_{1,2}} \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} + V_{AB_3} e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Pour pouvoir exprimer les densités partielle (3.16) et totale (3.18), on a besoin de mettre la grandeur complexe $\Theta(k_x, k_y) = \alpha_0 f + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} V_{AB}$ sous une forme plus explicite. A partir de l'expression du facteur de structure $f(k_x, k_y)$, on obtient :

$$\Theta(k_x, k_y) = (\alpha_0 + V_{AB_3}) e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} + 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \quad (3.42)$$

Le module de la fonction complexe $\Theta(k_x, k_y)$ est donné par :

$$|\Theta(k_x, k_y)|^2 = (\alpha_0 + V_{AB_3})^2 + 4(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}})^2 \cos^2\left(\frac{a}{2}k_y\right) + 4(\alpha_0 + V_{AB_3})(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ak_x\right) \quad (3.43)$$

De (3.42) on peut déduire l'expression des composantes $(g_{\text{dist}})_{AB}$ de la matrice (g_{dist}) du tube armchair, projection de l'opérateur \hat{g}_{dist} sur la base des fonctions de Bloch mono-électroniques :

$$(g_{\text{dist}})_{AA} = (g_{\text{dist}})_{BB} = Z$$

et,

$$(g_{\text{dist}})_{AB} = -(\alpha_0 + V_{AB_3}) e^{i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} - 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x} \text{ et son complexe conjugué,}$$

$$(g_{\text{dist}})_{BA} = -(\alpha_0 + V_{AB_3}) e^{-i\frac{a}{\sqrt{3}}k_x} - 2(\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}) \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{i\frac{a}{2\sqrt{3}}k_x}.$$

3.4.1.2. Fonctions de Green partielles des nanotubes armchair (n,n).

On obtient les fonctions de Green partielles des nanotubes armchair en inversant la matrice du paragraphe précédent. Soit en utilisant pour simplifier les expressions, la fonction $\Theta(k_x, k_y)$ définie par la relation (3.42) :

$$(\hat{g}_{\text{dist}})^{-1} \{ |\psi_{\vec{k}}^{\Lambda}\rangle, |\psi_{\vec{k}}^{\text{B}}\rangle \} = \frac{1}{z^2 - |\Theta(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)|^2} \times \begin{pmatrix} z & \Theta(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) \\ \Theta^*(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) & z \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Les fonctions de Green partielles, correspondant à chaque droite (m) permise dans la première zone de Brillouin du graphène, sont données par la somme (continue) sur les valeurs de \mathbf{k} décrivant chacune des droites précédentes des composantes de la matrice (3.44). Seuls les éléments de la diagonales nous intéressent :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite (m)}} \frac{z}{z^2 - |\Theta(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)|^2} d\mathbf{k} \quad (3.45)$$

Les prolongements partiels sont, comme pour la relation (3.26), définis par :

$$G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, E \pm i\varepsilon) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_{\text{droite (m)}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - |\Theta(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)|^2} d\mathbf{k} \quad (3.46)$$

3.4.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS.

3.4.2.1. Expression des relations de dispersion.

Les valeurs propres $E(\vec{k})$ de l'Hamiltonien \hat{H}_{dist} sont les pôles des fonctions de Green partielles $G^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z)$. Il y a par conséquent autant de relations de dispersion que de droites permises dans la première zone de Brillouin.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, la condition de périodicité à la circonférence du tube est une contrainte, qui impose, dans le cas des tubules armchair, à k_x d'être tel que :

$$k_x^m = \frac{m}{N_x} \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \text{ avec } m \in [0, N_x], N_x \text{ étant le nombre de cellules unité (1-D) réduites utilisées}$$

pour construire le tube (ou la moitié du nombre d'atomes de carbone sur la circonférence). Dans un schéma de cellule unité (1-D) réduite, que nous utiliserons pour simplifier les calculs, la zone de Brillouin est rectangulaire (figure 1.19 b. du chapitre I) et les valeurs de k_y appartiennent à l'intervalle (pour chaque droite (m)):

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a} \quad (3.47)$$

Les pôles de (3.45) sont donnés par :

$$z^2 - \left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2 = 0 \Leftrightarrow z = \pm \sqrt{\left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2}$$

On en déduit l'expression des valeurs propres $E(\vec{k})$:

$$E(\vec{k}) = \pm (\alpha_0 + V_{AB_3}) \sqrt{1 + 4 \left(\frac{\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}}{\alpha_0 + V_{AB_3}} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{a}{2} k_y \right) + 4 \left(\frac{\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}}{\alpha_0 + V_{AB_3}} \right) \cos \left(\frac{a}{2} k_y \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_x \right)} \quad (3.48)$$

Le signe \pm traduit toujours l'existence de deux sites A et B différents dans le graphène. D'après la condition de périodicité rappelée plus haut, les relations de dispersion prennent la forme :

$$E^{(m)}(k_y) = \pm (\alpha_0 + V_{AB_3}) \sqrt{1 + 4 \left(\frac{\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}}{\alpha_0 + V_{AB_3}} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{a}{2} k_y \right) + 4 \left(\frac{\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}}{\alpha_0 + V_{AB_3}} \right) \cos \left(\frac{a}{2} k_y \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_x} \right)} \quad (3.49)$$

3.4.2.2. Relation de dispersion hors courbure.

Lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure, c'est à dire si $V_{AB_{1,2}} = 0$ et $V_{AB_3} = 0$, les relations de dispersion précédentes prennent la forme proposée par Saito et al [Saito R. (1992)] :

$$E^{(m)}(k) = \pm \alpha_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{m \pi}{N_x} \right) \cos \left(\frac{k a}{2} \right)}.$$

On peut représenter ces courbes pour $N_x = 5$ par exemple (10 atomes de carbone sur la circonférence). Il y a dans ce cas $2(N_x + 1) = 12$ branches comme l'indique la figure 3.10. (m variant de 0 à N_x).

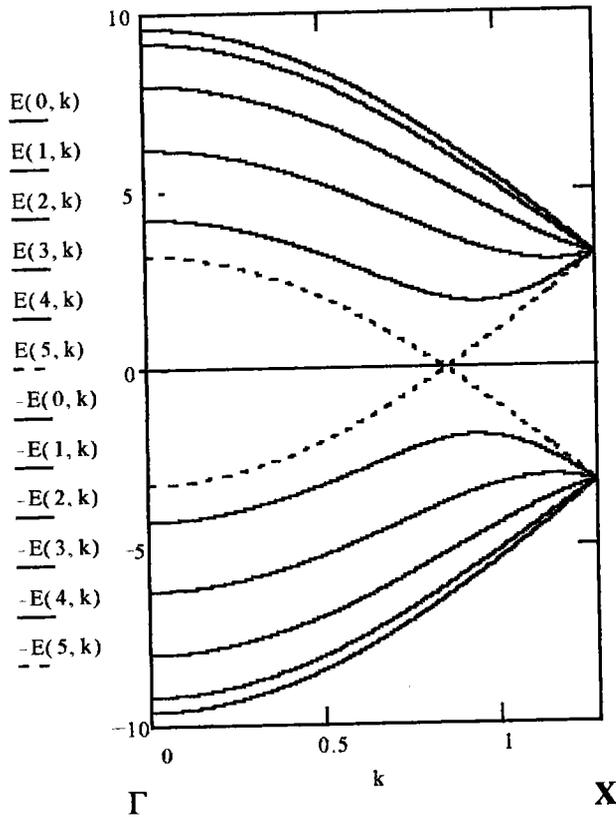


Figure 3.10 Relation de dispersion du tubule armchair (5,5) lorsqu'on néglige la courbure. On a représenté en tirets, les deux branches conduisant à une dégénérescence, donc au caractère métallique.

3.4.2.3. DOS hors courbure.

Lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure, les fonctions de Green partielles des nanotubules armchair prennent la forme :

$$G^{(m)}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite}} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2\left(\frac{a k_y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right) \cos\left(\frac{a k_y}{2}\right) \right)} dk_y$$

Celle-ci est intégrable de manière analytique par la méthode des résidus exposée en annexe B. Les valeurs de \$k_y\$ décrivant la relation (3.47) et \$\Omega = Na\sqrt{3}\$, on obtient, après changement de variable, la forme suivante :

$$G^{(m)}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2\left(\frac{k}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right) \cos\left(\frac{k}{2}\right) \right)} dk \tag{3.50}$$

Le calcul du DOS de manière analytique, conduit, d'après (B.20, B.21 et B.22), à l'expression suivante de la densité partielle des états électroniques π des nanotubules armchair lorsqu'on ne tient pas compte de la courbure :

$$\rho_{AR}^{(m)}(E) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{|E| \times \theta(|E|, E_0(m))}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m))}} \times \frac{\theta_{inv}(|E|, E_2(m))}{\sqrt{[g_1(E, m) - \alpha_0(\alpha(m) - 2)] \times [\alpha_0(\alpha(m) + 2) - g_1(E, m)]}} \quad (3.51)$$

Avec $\alpha(m) = \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)$ et $g_1(E, m) = \sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m))}$. On obtient une densité totale des états électroniques π des nanotubules armchair donnée par : $\rho_{AR}(E) = \sum_m \rho_{AR}^{(m)}(E)$. Pour ne pas alourdir les écritures, nous nous limitons à l'expression (3.51). Toutes les figures de DOS des tubules armchair sont tracées en utilisant (3.51).

Comme dans le cas des tubules zigzag, l'analyse de la forme analytique (3.51) de la densité des états électroniques des nanotubules armchair montre que la dépendance en énergie de cette fonction est en $\sum_m |E| / \sqrt{E^2 - E_m^2} \sqrt{E_m'^2 - E^2}$, plutôt qu'en $1/\sqrt{E - E_i}$, comme on peut le trouver dans le cas des systèmes (1-D) habituels

On retrouve bien sûr, dans le cas des nanotubules armchair, le même type de niveaux discrets que dans le cas des nanotubules zigzag. Notre résolution analytique par la méthode des fonctions de Green et la méthode des résidus nous permet d'en donner la loi pour les tubules armchair :

$$\begin{cases} E_0(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{1 - \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \\ E_1(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{5 - 4 \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \\ E_2(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{5 + 4 \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \end{cases} \quad (3.52)$$

Quelle que soit la valeur de N_x , on constate, d'après (3.52), que pour $m = 0$ ou $m = N_x$ le niveau discret E_m correspondant est nul et fait partie des niveaux discrets autorisés. On peut en

conclure que dans tous les cas, les tubules armchair sont métalliques. On retrouve là un résultat qui a pour origine le fait que pour ces tubules armchair, il y a toujours une droite permise - la $N_x^{\text{ième}}$ - qui passe par le point K de la première zone de Brillouin du graphène.

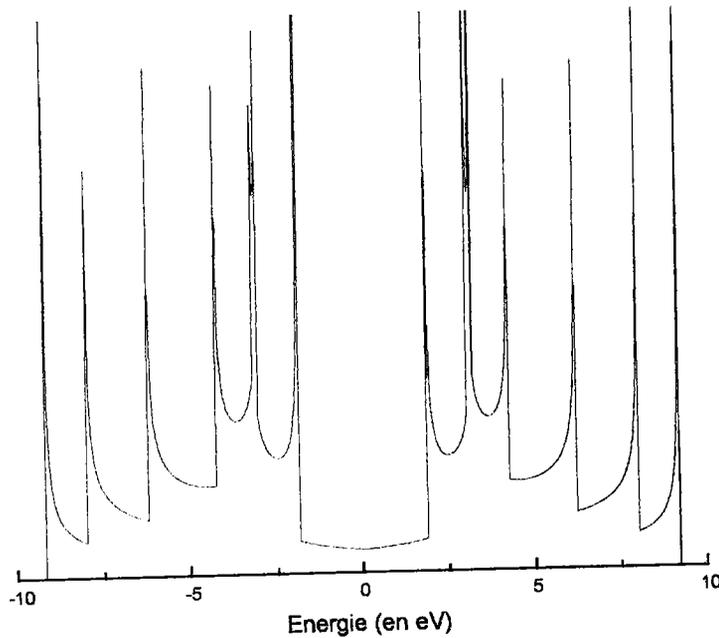


Figure 3.11 : DOS du tubule (5,5) par la méthode des fonctions de Green. Il n'y a aucune valeur de l'énergie interdite dans le domaine spectrale $[-3\gamma_0, 3\gamma_0]$. La densité des états au niveau de l'énergie de Fermi $E_F = 0$ n'est pas nulle comme dans le cas du graphite, ce tubule est métallique.

Comme l'indique la figure 3.11, la densité des états électroniques n'est pas nulle en $E = E_F = 0$, contrairement à la situation rencontrée dans le graphite. Les tubules armchair sont métalliques et présentent une densité d'états électroniques de l'ordre de **0.05 état/eV/atome** en $E = 0\text{eV}$.

3.4.3. Energie Totale des Tubules Armchair (n,n).

Comme dans le cas des nanotubules zigzag, nous avons essayé de déterminer la forme du potentiel de déformation présenté au deuxième chapitre, par minimalisation de l'énergie totale. Nous conservons ici la valeur de la constante élastique des liaisons σ déterminée dans le cas des nanotubules zigzag, car il n'y a pas de raison apparente pour que cette valeur soit très différente d'un type de tubule à un autre. En revanche, le nombre de liaisons σ déformées par cellule unité (1-D) réduite est plus grand dans le cas des tubules armchair que dans le cas des tubules zigzag. La constante d'élasticité K'_σ par cellule unité réduite correspondante sera dans ce cas elle aussi plus importante.

3.4.3.1. Expression de l'énergie totale.

L'énergie totale $E^T(\vec{k})$ par cellule unité (1-D) du plan de graphène déformé cylindriquement est encore donnée par :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \sum_{\vec{k}_{occ}} E(\vec{k}, \delta\theta) + N_x E_\sigma(\delta\theta)$$

On peut remplacer la somme discrète par une intégrale en écrivant :

$$E^T(\delta\theta) = -2 \frac{\Omega}{(2\pi)^1} \int_{1ZB} E(\vec{k}, \delta\theta) d\vec{k} + N_x E_\sigma(\delta\theta)$$

D'après le premier chapitre, la cellule unité (1D) du nanotubule armchair (N_x, N_x) a pour longueur $\Omega = N_x a\sqrt{3}$. On en déduit l'énergie totale par cellule unité réduite (1-D) : $e^T = E^T/N_x$.

D'après la formule (2.21) du chapitre II, on a, le long des $N_x + 1$ droites parallèles permises dans la première zone de Brillouin (1D) du tubule :

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{a\sqrt{3}}{\pi} \times \frac{1}{N_y + 1} \sum_{m=0}^{N_x} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} E^{(m)}(k, \delta\theta) dk + E_\sigma(\delta\theta) \quad (3.53)$$

Il suffit de remplacer $E^{(m)}(k, \delta\theta)$ par son expression (3.49) et $E_\sigma(\delta\theta)$ par $K_\sigma \delta\theta^2/2$ dans la formule précédente puis d'intégrer selon k .

3.4.3.2. Minimalisation de l'énergie totale.

Pour déterminer la forme de l'opérateur $\hat{V}(\delta\theta)$ qui permet de minimaliser l'énergie totale par cellule unité, pour une valeur de $\delta\theta_0 = \pi/3N_x$ qui correspond au tubule armchair lorsqu'il est fermé, nous avons pris la forme linéaire de $\hat{V}(\delta\theta)$ au voisinage de la situation plane du graphène :

$$V = \alpha \delta\theta.$$

Nous avons intégré (3.35) sur $[0, \pi/a]$, vu la parité de la fonction cosinus et effectué le changement de variable $k = k_y a$. On obtient ainsi :

$$e^T(\delta\theta) = -\frac{2\sqrt{3}}{\pi} \times \frac{(\alpha_0 + \alpha|\delta\theta|)}{N_x + 1} \sum_{m=0}^{N_x} \int_0^\pi \sqrt{1 + 4 \left(\frac{\alpha_0 + |\alpha\delta\theta|/2}{\alpha_0 + |\alpha\delta\theta|} \right)^2 \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_x}\right) + 4 \left(\frac{\alpha_0 + |\alpha\delta\theta|/2}{\alpha_0 + |\alpha\delta\theta|} \right) \cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right) \cos\left(\frac{k}{2}\right)} dk + \frac{1}{2} K'_\sigma \delta\theta^2$$

La figure 3.12 indique la courbe d'énergie totale par cellule unité du nanotubule (5,5).

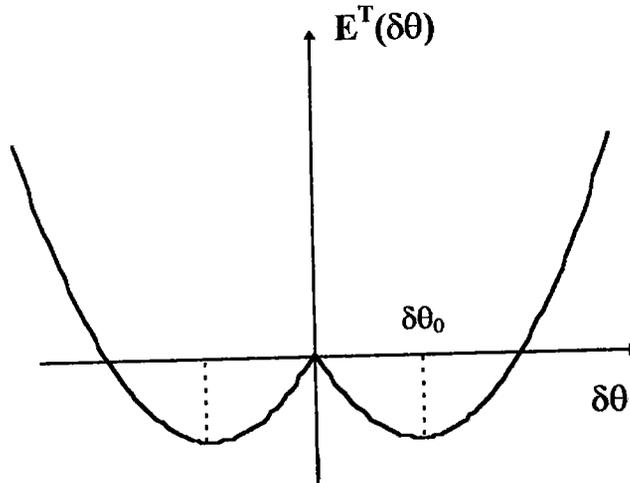


Figure 3.12 : Courbe de minimalisation de l'énergie totale par cellule unité du tubule (5,5). $\delta\theta_0$ est l'angle qui correspond à la formation du tubule : $\delta\theta_0 = \pi/15\text{rd}$

Nous avons conservé la valeur de 2eV pour K'_σ et utilisé un facteur de proportionnalité de 7/4 pour tenir compte du plus grand nombre de liaisons déformées par cellule unité dans le cas des tubules armchair.

3.4.3.3. Lois de variation de α et V .

Nous avons répété les calculs de minimalisation précédents en utilisant $K'_\sigma = 3.5\text{eV}$ pour toute une série de nanotubules armchair. Nous avons ainsi déterminé pour chacun de ces tubules les valeurs de V et α . Nous trouvons, comme l'indique la figure 3.13, une variation du coefficient de couplage α des tubules armchair qui obéit, comme dans le cas des tubules zigzag, à une loi en $1/N_x$.

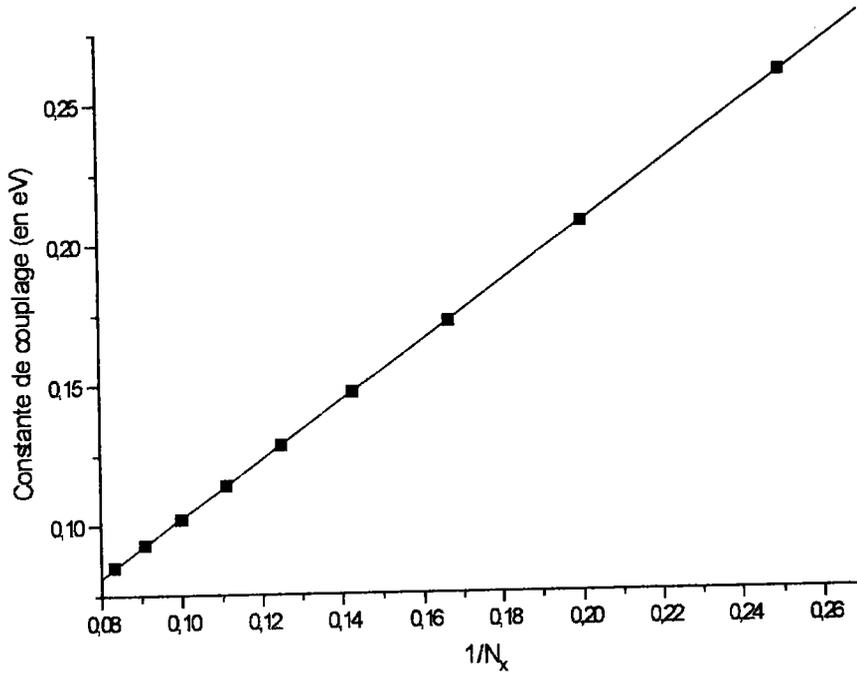


Figure 3.13 : Loi de variation de la constante de couplage. α est bien décrit par une loi de la forme $1/N_x$.

La loi de variation de α avec $1/N_x$ est bien approximée par une relation linéaire de la forme :

$$\alpha(N_x) = \frac{1.05}{N_x} \text{ eV}$$

La valeur de la pente de cette droite est très comparable à celle que nous avons trouvée pour les tubules zigzag, dans la mesure où, pour des diamètres comparables, on a $N_y \approx 2N_x$.

Nous pouvons aussi représenter sur la figure 3.14, la forme de $\alpha\delta\theta$ dans le cas des nanotubules armchair.

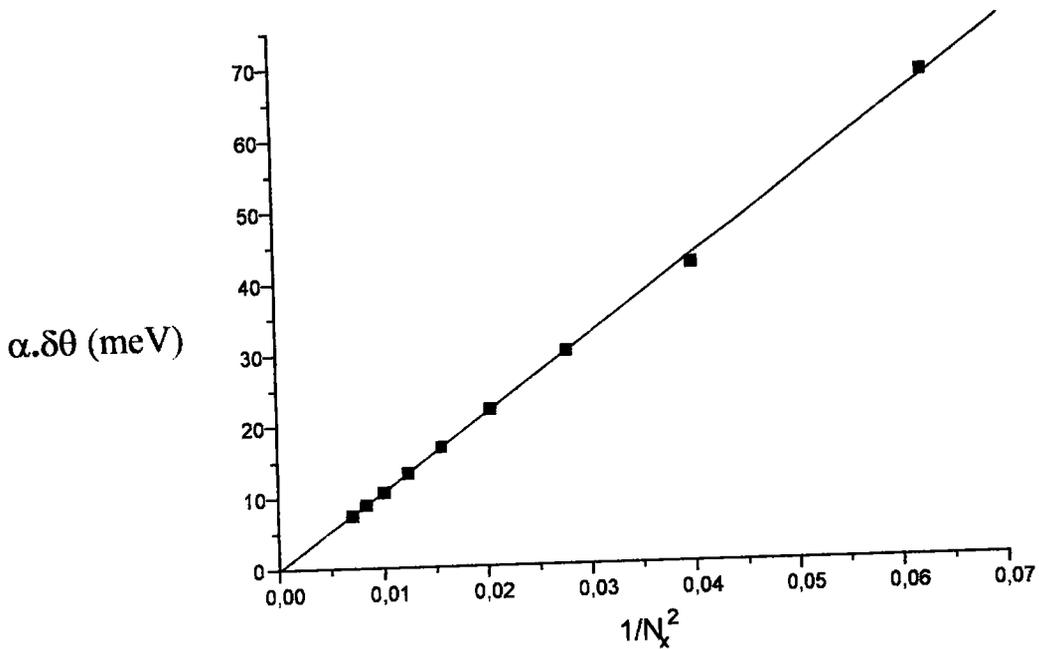


Figure 3.14 : Loi de variation de $\alpha\delta\theta$ dans le cas des tubules armchair.

Comme dans le cas des tubules zigzag, une dépendance de α en $1/N_x$ entraîne une dépendance de $\alpha\delta\theta$ en $1/N_x^2$. Cette loi est bien approximée par une variation linéaire de pente 1.08eV :

$$\alpha \cdot \delta\theta = \frac{1.08}{N_x^2} \text{eV}$$

Nous pouvons maintenant représenter les relations de dispersion et le DOS des nanotubules armchair lorsqu'on tient compte de la courbure.

3.4.4. Représentations de $E(k)$ et du DOS.

3.4.4.1. Relations de dispersion et DOS des tubules (n,n).

L'expression (3.49) nous permet de représenter les branches de dispersion énergétique lorsqu'on tient compte de la distorsion. Ces courbes étant très peu différentes de celles obtenues lorsqu'on néglige la courbure, par conséquent nous ne représenterons qu' le DOS. Remarquons que le vecteur d'onde de Fermi est simplement légèrement déplacé de sa position hors courbure

$$k_F = \frac{2\pi}{3}$$

. Le caractère métallique des nanotubules armchair, induit par la condition de périodicité à la circonférence du tubule, n'est pas levé par la distorsion angulaire. Ce résultat est conforme à celui obtenu par Hamada et al.

On peut obtenir sans trop de difficultés une expression analytique du DOS en incorporant la courbure à partir de (3.49). Il suffit de poser les définitions suivantes :

$$\alpha'_0(\delta\theta) = \alpha_0 + V_{AB_3}(\delta\theta) \text{ et } b_0(\delta\theta) = \frac{\alpha_0 + V_{AB_{1,2}}(\delta\theta)}{\alpha_0 + V_{AB_3}(\delta\theta)}.$$

Après quelques simplifications, on obtient une densité des états ayant une forme analogue à (3.51) :

$$\rho_{AR}^{(m)}(E) = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \frac{|E| \times \theta(|E|, E'_0(m))}{\sqrt{E^2 - \alpha_0'^2(1 - \alpha^2(m))}} \times \frac{\theta_{inv}(|E|, E'_2(m))}{\sqrt{[g'_1(E, m) - \alpha'_0(\alpha(m) - 2b_0)] \times [\alpha'_0(\alpha(m) + 2b_0) - g'_1(E, m)]}} \quad (3.54)$$

Avec : $g'_1(E, m) = \sqrt{E^2 - \alpha_0'^2(1 - \alpha^2(m))}$. L'expression (3.54) conduit à la densité totale des états électroniques π , par sommation sur l'indice (m) variant de 0 à N_x .

Les figures de DOS intégrant la courbure ne sont pas très différentes de celles qui n'en tiennent pas compte car il n'y a pas ouverture d'un gap au voisinage de l'énergie de Fermi dans le cas des tubules armchair. En revanche, la principale conséquence de la déformation est de déplacer les niveaux d'énergie discrets E'_i par rapport à la situation sans courbure. La résolution par la méthode des résidus permet d'en donner les expressions analytiques en fonction de la déformation :

$$\begin{cases} E'_0(m) = \pm \alpha'_0 \sqrt{1 - \cos^2\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \\ E'_1(m) = \pm \alpha'_0 \sqrt{1 + 4b_0^2 - 4\cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \\ E'_2(m) = \pm \alpha'_0 \sqrt{1 + 4b_0^2 + 4\cos\left(\frac{m\pi}{N_x}\right)} \end{cases} \quad (3.55)$$

Nous indiquons dans le tableau 3.2 les valeurs comparatives (en eV) des énergies discrètes sans et avec déformation dans le cas du tubule (5,5) - d'après la remarque (B.22) seules E_0 et E_2 sont représentées - :

m	$E_0(m)$	$E'_0(m)$	$E_2(m)$	$E'_2(m)$
0	0	0	9.6	9.688
1	1.881	1.907	9.183	9.267
2	3.043	3.085	7.99	8.06
3	3.043	3.085	6.208	6.255
4	1.88	1.907	4.25	4.27
5	0	0	3.2	3.2

Tableau 3.2 : Valeurs des énergies discrètes (en eV) du tubule armchair (5,5) sans et avec déformation (symbole « prime »)

Le décalage a lieu dans le sens des énergies croissantes et est de l'ordre de 60meV en moyenne pour E_2 contre 30 meV pour E_0 . Ces ordres de grandeur permettent de penser que ces décalages sont observables à basse température uniquement.

3.4.5. Discussion des Résultats.

On peut distinguer plusieurs types de distorsions dans le cas des nanotubules :

1. Citons tout d'abord les distorsions dans le plan, comme la dimérisation. Harigaya et al ont montré [Harigaya K. (1993)] qu'il y avait quatre longueurs de liaison carbone-carbone différentes pour le tubule (5,5) et que les distorsions qui en découlent conduisent à un très faible gap estimé à $E_g = 4\text{meV}$ lorsque la hauteur du tubule tend vers l'infini. Cette valeur est à comparer avec celle obtenue, pour le même type de distorsion et avec des paramètres de mêmes amplitudes, dans le cas du trans-polyacéthylène, pour lequel nous avons rappelé la valeur $E_g = 2\text{eV}$, c'est à dire une valeur 500 fois plus importante! Les travaux de Harigaya et al montrent que le gap calculé est inversement proportionnel au nombre N d'atomes utilisés pour réaliser la partie cylindrique du tubule. Cette décroissance avec N croissant indique que la dimension selon l'axe du tubule a une conséquence non négligeable sur les propriétés électroniques. On peut supposer par conséquent que les nanotubules ne sont pas parfaitement (1-D) mais plutôt quasi - (1-D), avec une très faible instabilité de Peierls dans le cas des nanotubules armchair.

2. Citons finalement les distorsions hors plan de graphène comme la distorsion angulaire que nous avons introduite. Dans le cas des tubules armchair, cette distorsion ne conduit pas à l'ouverture d'un gap, ce qui n'est pas en contradiction avec la discussion précédente.

3.5. Conclusions.

L'introduction de la courbure dans les propriétés électroniques permet de prévoir des gap non nuls pour les tubules zigzag ($3q,0$). Pour modéliser les effets de cette courbure cylindrique sur les propriétés électroniques, nous utilisons un potentiel de déformation qui couple le défaut d'alignement des orbitales composant les liaisons σ aux électrons π du tubule. Les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux déjà publiés par d'autres auteurs, en utilisant des méthodes ab-initio ou des potentiels semi-empiriques de type Tersoff. Ces tubules, normalement métalliques, sont en fait le siège d'une instabilité de type Peierls, qui ouvre un gap non négligeable, au moins pour les tubules zigzag physiquement réalisables c'est à dire tels que $N_y \in \{9,12,15\}$.

Dans le cas des tubules armchair, l'utilisation de notre potentiel ne conduit pas à une instabilité de Peierls, ces corps demeurent métalliques. Harigaya et al ont montré que les distorsions dans le plan telles que la dimérisation des liaisons carbone-carbone ne conduisait qu'à une très faible bande interdite de l'ordre de 4meV dans le cas du tubule semi-infini, soulignant ainsi le caractère plutôt quasi-(1-D) des nanotubules.

Nous avons proposé dans ce chapitre une expression analytique générale du DOS des nanotubules zigzag et des nanotubules armchair, ainsi qu'une expression analytique des niveaux d'énergie discrets qui y apparaissent. Nous avons utilisé la méthode des fonctions de Green pour exprimer la densité des états et la méthode des résidus pour en donner la forme analytique. Les niveaux d'énergie discrets E_i sont à l'origine de singularités de Van Hove, caractéristiques de la faible dimensionnalité des tubules. Il faut remarquer cependant que l'expression du DOS des nanotubules rappelle plus la situation du polyacéthylène que celle des fils quantiques (1-D). Cette remarque souligne la grande analogie entre les propriétés électroniques des tubules et celles du polyacéthylène.

L'étude détaillée des niveaux d'énergie discrets, en parallèle avec la position des droites permises par rapport au coin K de la zone de Brillouin (2-D) du graphène, permet d'identifier trois sous-catégories parmi les tubules zigzag, selon que la droite la plus proche de K est au-dessus, en-dessous ou sur le coin K. Cette catégorisation aura une conséquence de première importance sur

l'étude de l'évolution des propriétés électroniques avec des contraintes exercées uniaxialement sur le tubule. Nous aborderons cette étude au quatrième chapitre.

Au niveau expérimental, ces particularités du DOS pourraient être observées par spectroscopie à effet tunnel (STS), méthode très utilisée pour observer la structure électronique locale des surfaces semi-conductrices. Ce type de mesure permet d'indiquer si le corps étudié est métallique (armchair) ou semi-conducteur (zigzag). Si de plus on peut déterminer la valeur des énergies discrètes E_i qui entraînent les singularités dans le DOS, on doit pouvoir, d'après la règle (3.39), accéder à la chiralité des tubules zigzag et armchair. Les premières mesures de ce type, effectuées par Olk et al, confirment le caractère (1-D) des propriétés électroniques des nanotubules et indiquent que les gaps sont plus importants que ceux prévus par la théorie. Les problèmes de mesures mis à part, cette différence d'amplitude (à peu près un facteur 2) peut trouver son origine dans l'estimation des différents paramètres de la théorie, tels que la valeur de α ou de K_σ par exemple.

Les tubules zigzag constituent une base particulièrement intéressante pour la fabrication de corps semi-conducteurs de basse dimensionnalité, « tout-carbone », dont les gap peuvent être contrôlés dans une large gamme - 1eV à une cinquantaine de meV- par le diamètre et la chiralité.

Nous proposons dans le chapitre quatre, une première étude, sur la base des résultats exposés dans les chapitres deux et trois, du comportement des propriétés électroniques des nanotubules zigzag et armchair, lorsqu'on les soumet à des tractions ou des compressions uniaxiales.

4. Propriétés Electroniques des Nanotubules Déformés.

4.1. Introduction.

Les propriétés électroniques et mécaniques des nanotubules telles que : relations de dispersions, DOS, énergie de déformation... ont déjà été le sujet de nombreuses investigations, tant théoriques qu'expérimentales. En revanche, l'étude de l'évolution des propriétés électroniques en liaison avec des déformations n'a pas encore été abordée. C'est un domaine d'étude qui prend de l'intérêt avec les nanotubules car, certains d'entre eux étant semi-conducteurs, on peut imaginer que les déformations de ce type de corps entraînent des variations de la largeur de bande interdite et par conséquent des concentrations en électrons et en trous, contrôlables par des contraintes.

Notre étude est motivée par les premiers articles concernant l'étude mécanique de la compression axiale des nanotubules. Ainsi Yakobson et al [Yakobson B.I. (1996)] montrent qu'un tubule, modélisé par l'utilisation d'un potentiel inter-atomique de Tersoff-Brenner [Brenner D (1990)], présente quatre domaines de comportements différents selon l'intervalle de déformations étudié. Principalement, lorsque l'allongement relatif ε selon l'axe du tubule appartient au premier domaine (le seul que nous citerons) : $\varepsilon \in [0, 0.05[$, la section reste circulaire et le tubule ne montre aucune singularité de forme. Au-delà de $\varepsilon = 0.05$, le tubule montre des changements importants de formes tels que des étranglements ou des torsades. Il est intéressant de calculer la contrainte équivalente à $\varepsilon = 0.05$. En écrivant $\sigma = \varepsilon/S_{11}$, on obtient une contrainte limite de 51GPa. Nous nous proposons par conséquent dans ce chapitre, d'aborder pour la première fois l'étude des propriétés électroniques de nanotubules soumis à des déformations uniaxiales dans un domaine raisonnable de contraintes et de déformations allant de 0 à ± 50 Gpa.

4.2. Méthode des Liaisons Fortes et Déformation.

Pour étudier l'effet des déformations uniaxiales sur les propriétés électroniques des nanotubules zigzag et armchair, nous avons adapté la méthode des liaisons fortes utilisée dans les chapitres précédents, pour prendre en compte le déplacement des atomes de carbone par rapport à leur position d'équilibre dans le tubule non contraint. Nous nous sommes inspiré des travaux de Ma et al [Ma Q.M. (1993)] qui ont étudié les propriétés électroniques de composés mixtes $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ déposés sur des supports $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$. La longueur de la maille élémentaire du composé déposé n'étant pas la même que celle du cristal support, le réseau du composé (en faible quantité devant le substrat) qui s'adapte au substrat s'en trouve déformé. Il y a donc apparition d'une contrainte qu'on peut supposer uniforme dans tout le corps et qui induit des modifications de la structure de bandes électroniques. People [People R. (1985)] a étudié les mêmes corps par la méthode du tenseur des composantes du potentiel de déformation. Nous préférons suivre la première démarche car elle ne nécessite pas la détermination expérimentale de certaines grandeurs, comme c'est le cas dans la dernière approche citée.

Nous exposons tout d'abord les caractéristiques structurales du plan de graphène déformé. En effet, comme dans la situation non déformée exposée aux chapitres I et III, ces caractéristiques sont fondamentales pour la prévision et la discussion des propriétés physiques des nanotubules déformés. Les cellules unité directes et réciproques (1-D) seront exposées lors de l'étude des propriétés électroniques de chaque type de tubule.

4.2.1. Présentation du Modèle Utilisé.

Nous avons considéré uniquement les interactions entre premiers voisins dans le plan de graphène. Nous avons supposé que les orbitales $2p^z$ et sp^2 de l'atome de carbone étaient rigides et avons intégré la courbure en utilisant notre potentiel de déformation du chapitre II et les conditions aux limites usuelles. Pour pouvoir déterminer les propriétés électroniques des nanotubules déformés, il faut d'abord pouvoir calculer les nouvelles positions relatives des atomes au sein du réseau cristallin déformé, puis en déduire les nouvelles valeurs des paramètres de transfert.

Nous avons imaginé que les propriétés électroniques pouvaient être étudiées en supposant que la déformation du tubule était équivalente aux étapes suivantes :

- a) On suppose que la première étape de la déformation consiste au passage du graphène plan « normal » au graphène plan « allongé » ou « contracté » par l'utilisation des nouvelles positions des atomes. On doit par conséquent recalculer ; les vecteurs de la cellule unité, du réseau réciproque, le facteur de structure et les paramètres de transfert en fonction de la déformation ou de la contrainte.
- b) On passe finalement du graphène plan « allongé » au tubule allongé par application du potentiel de déformation et des conditions aux limites à la circonférence du cylindre ainsi formé.

4.2.2. Réseau Cristallin.

Nous avons montré en Annexe C que la déformation du réseau cristallin hexagonal du graphène pouvait être décrite par un tenseur de déformation $\{u\}$ réduit au plan (xOy) qui contient la structure nids d'abeilles.

Nous avons montré dans cette même Annexe que, dans la gamme des déformations élastiques, le vecteur position d'un atome A_i dans le réseau de Bravais déformé était donné par la relation :

$$\boxed{\bar{R}'_{A_i} = (\underline{1} + \underline{\varepsilon}) \bar{R}^0_{A_i}} \quad (4.1)$$

Avec $\bar{R}^0_{A_i}$ qui représente la position de l'atome dans le réseau non déformé, $\underline{1}$ représente la matrice unité (3×3) et $\underline{\varepsilon}$ la restriction de la matrice des déformations au plan (xOy). Cette dernière matrice peut prendre deux formes différentes selon que l'axe de déformation est celui d'un tubule zigzag : $\underline{\varepsilon}^{ZZ}$ (son expression est donnée en annexe) ou celui d'un tubule armchair : $\underline{\varepsilon}^{AR}$.

Nous avons représenté sur la figure 4.1 la structure trigonale du graphène et les différents axes de déformation, avec les notations que nous utiliserons au cours des développements.

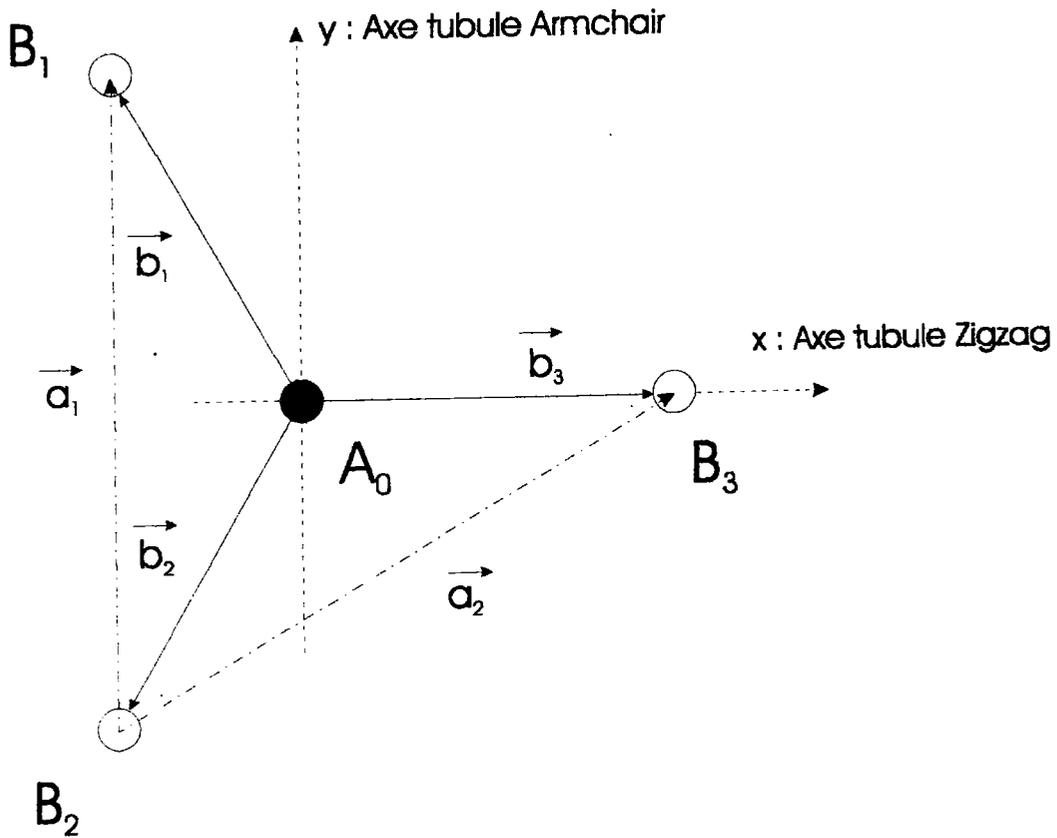


Figure 4.1 : Structure trigonale du graphène et axes des déformations uniaxiales.

Les trois vecteurs positions des trois premiers voisins de l'atome référence A_0 sont donnés par :

$$\begin{cases} \vec{b}_1 = -\frac{a_0}{2} \vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \vec{e}_y \\ \vec{b}_2 = -\frac{a_0}{2} \vec{e}_x - \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \vec{e}_y \\ \vec{b}_3 = a_0 \vec{e}_x \end{cases} \quad (4.2)$$

Ils sont importants car, par application de la déformation - relation (4.1) - , ils permettront de calculer les nouvelles distances qui séparent l'atome référence de ses trois plus proches voisins dans le plan déformé.

Les vecteurs de base du réseau direct sont donnés, dans le schéma (2-D) du graphène par :

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a_0 \sqrt{3} \vec{e}_y \\ \vec{a}_2 = \frac{3}{2} a_0 \vec{e}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \vec{e}_y \end{cases} \quad (4.3)$$

En utilisant le langage de programmation Mathematica, nous avons, à partir des équations (4.1), (4.2) et (4.3), simulé l'évolution du plan de graphène selon qu'on le déforme dans l'axe zigzag ou armchair. Nous détaillons dans les paragraphes qui suivent, les graphiques obtenus pour des déformations de la forme introduite en annexe.

4.2.2.1. Cas du tubule zigzag.

La figure 4.2 montre un plan de graphène étiré de manière uniforme selon l'axe (Ox) du tubule zigzag. La contrainte est exagérée (100GPa) pour améliorer la perception de la déformation. A un allongement selon (Ox) correspond un rétrécissement selon (Oy).

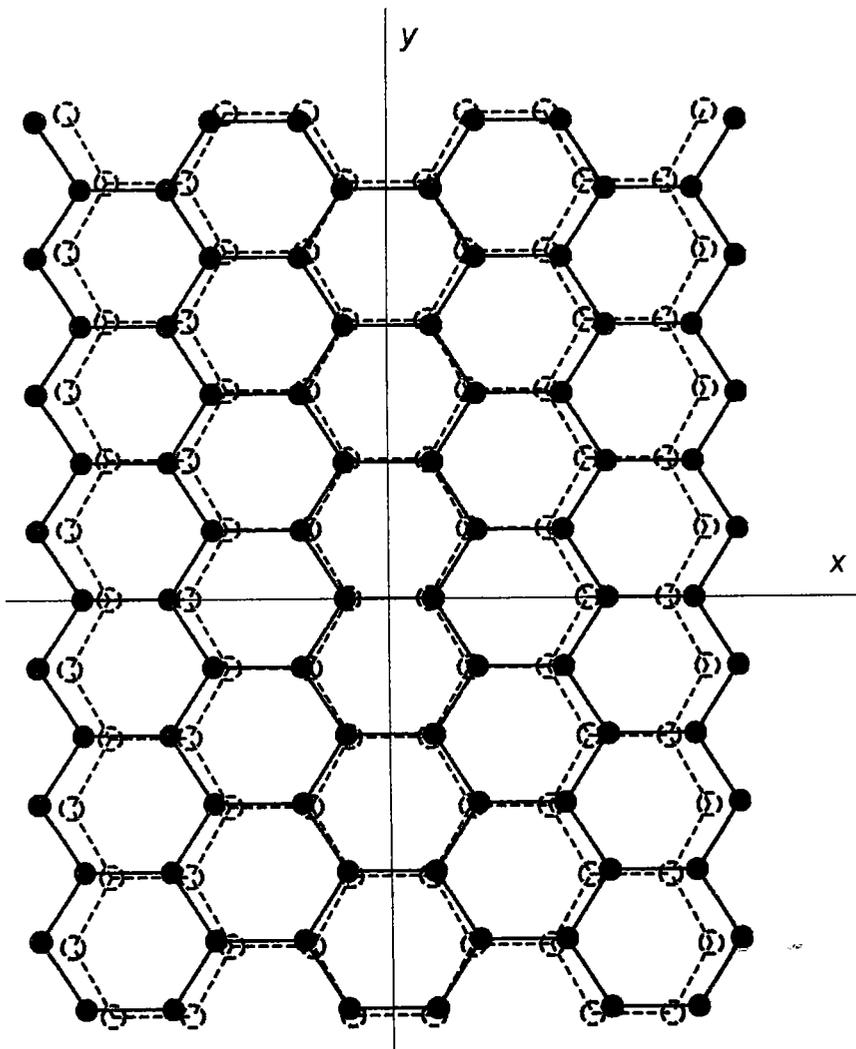


Figure 4.2 : Plan de graphène déformé selon l'axe zigzag. La déformation est exagérée ($\sigma = 100\text{GPa}$) pour permettre une meilleure perception.

La maille élémentaire du graphène déformé n'est plus hexagonale, cependant on conserve deux sous-réseaux triangulaires ($\{A\}$, $\{B\}$) décalés. Les vecteurs de base $\{\vec{a}'_1, \vec{a}'_2\}$ du réseau direct déformé ne font plus entre eux un angle de 60° et leurs modules ont changé en fonction de la déformation.

Ces modifications du réseau direct entraînent aussi des modifications du réseau réciproque et de la zone de Brillouin (2-D).

4.2.2.2. Cas du tubule armchair.

La figure 4.3 montre un plan de graphène étiré de manière uniforme selon l'axe (Oy) du tubule armchair. Comme précédemment la contrainte est exagérée (100GPa) pour améliorer la perception de la déformation. A un allongement selon (Oy) correspond un rétrécissement selon (Ox).

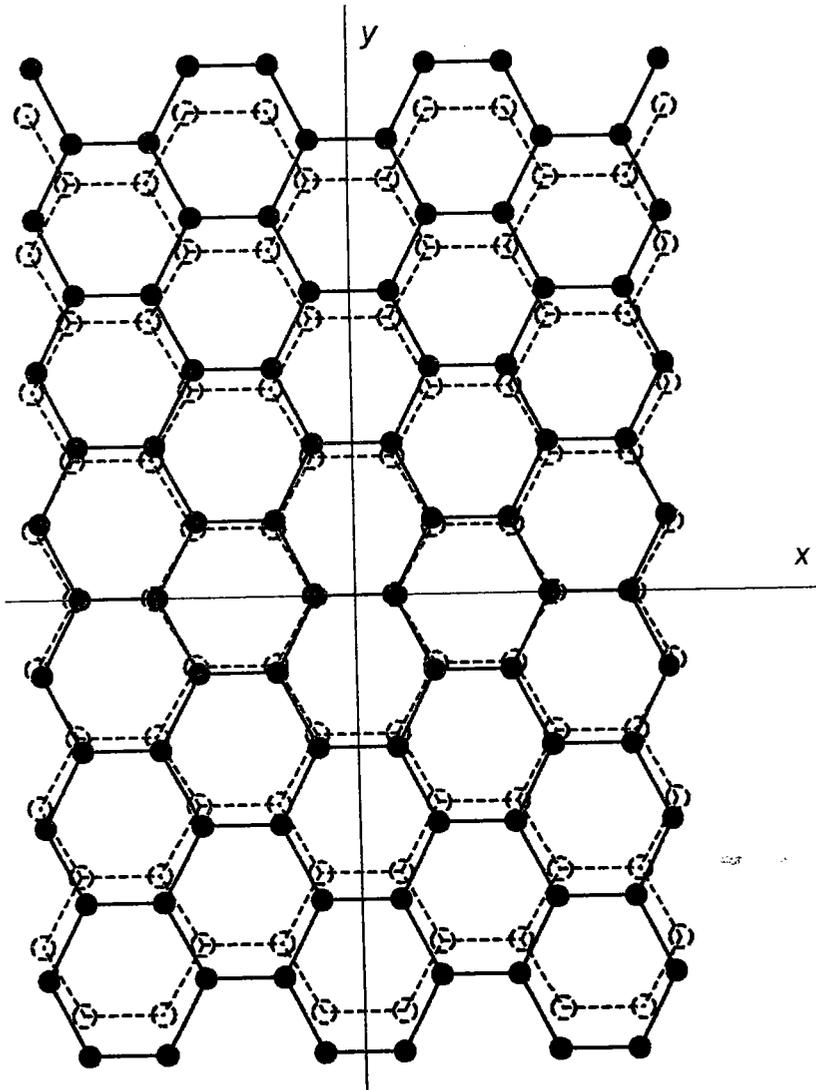


Figure 4.3 : Plan de graphène déformé selon l'axe armchair. La déformation est exagérée ($\sigma = 100\text{GPa}$) pour permettre une meilleure perception.

4.2.3. Conditions de Continuité à la Circonférence du Tubule Déformé.

La condition de périodicité dans la direction perpendiculaire à l'axe du tubule garde la même expression générale qu'au chapitre I : $\vec{R} \cdot \vec{C}_h = 2\pi m$ avec m un nombre entier variant entre 0 et N_y . Indiquons simplement, pour chaque type de tubule étudié, ce que devient cette condition lorsqu'il y a déformation.

4.2.3.1. Tubule zigzag.

La condition aux limites devient dans le cas du tubule zigzag déformé :

$$k_y^m = m \frac{2\pi}{N_y a_0 \sqrt{3}(1 + \sigma S_{12})} = m \Delta k_y \quad (4.4)$$

Comme au premier chapitre, la valeur maximale de k_y et le nombre de droites permises dans la zone de Brillouin (2-D) du graphène sont donnés par :

$$k_y^{\max} = \frac{\|\vec{b}'_1\|}{2 \cos(\theta'_{\text{rec}} - \pi/2)} \quad \text{et} \quad N = E[k_y^{\max} / \Delta k_y], \quad E \text{ désignant la partie entière. On calculera}$$

chacune des grandeurs définies précédemment pour chaque tubule et pour chaque valeur de la contrainte appliquée. Une représentation des droites permises pour un tubule zigzag déformé sera donnée un peu plus loin dans le texte. Celles-ci sont à priori déplacées par rapport à la situation plane non déformée. De même la distance Δk_y qui sépare chacune de ces droites varie avec la contrainte. Ainsi dans le cas des tubules zigzag, Δk_y augmente avec la traction ($\sigma > 0$).

4.2.3.2. Tubes armchair.

La condition aux limites devient dans le cas du tubule armchair déformé :

$$k_x^m = m \frac{2\pi}{N_x 3a_0(1 + \sigma S_{12})} = m \Delta k_x \quad (4.5)$$

Comme au premier chapitre, la valeur maximale de k_x et le nombre de droites permises dans la zone de Brillouin (2-D) du graphène sont données par :

$k_x^{\max} = \frac{\|\vec{b}'_2\|}{2}$ et $N = \frac{k_x^{\max}}{\Delta k_x} = N_x$, dans tous les cas. On peut déjà en conclure que quelle que

soit la déformation, il y aura encore une droite qui passe par le coin de la zone de Brillouin déformée et le tubule reste métallique. Cette constatation nous invite à ne pas détailler trop lourdement le cas des tubules armchair qui ne présentent que peu d'intérêt vis à vis de la déformation.

4.2.4. Réseau Réciproque.

Les vecteurs du réseau réciproque (2-D) du plan de graphène déformé s'obtiennent à partir des vecteurs du réseau direct déformé par la relation :

$$\vec{b}'_i = \frac{2\pi}{V'} (\vec{a}'_j \wedge \vec{a}'_k)$$

Avec V' le volume de la maille directe déformée. L'angle θ'_{rec} entre ces vecteurs de base du réseau réciproque est donné par :

$$\theta'_{\text{rec}} = \text{Ar cos} \left[\frac{\vec{b}'_1 \cdot \vec{b}'_2}{\|\vec{b}'_1\| \times \|\vec{b}'_2\|} \right]$$

Comme dans le cas du réseau direct, cet angle est différent de 120° (valeur dans le cas le cas du réseau (2-D) du graphène) et varie avec la déformation.

4.2.4.1. Zone de Brillouin (2-D).

L'étude de la zone de Brillouin déformée et de la position des droites permises par rapport au coin K garde une importance prépondérante dans la compréhension des propriétés électroniques.

Chaque type de tubule mérite un examen particulier. Dans chacune des quatre figures de zones de Brillouin que nous représentons, la zone déformée est en trait continu et la zone d'origine en tirets.

4.2.4.2. Tubule zigzag.

Nous représentons, d'après les expressions introduites au paragraphe 4.2.3.1, la zone de Brillouin (2-D) et ses droites permises dans le cas des tubules zigzag (8,0), (9,0) et (10,0) - qui

appartiennent aux catégories : $(3q-1,0)$, $(3q,0)$ et $(3q+1,0)$ avec $q = 3^-$, et pour une traction exagérée à des fins de meilleure visualisation.

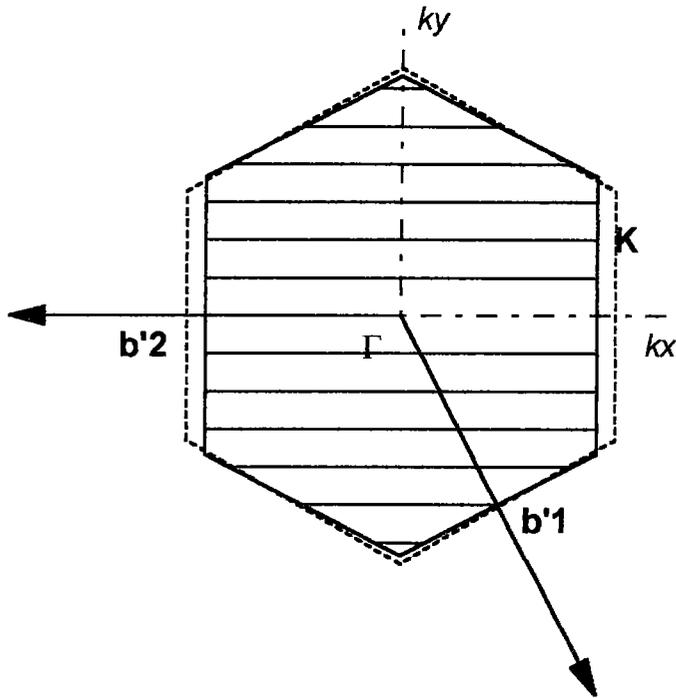


Figure 4.4 : Zone de Brillouin (2-D) déformée et droites permises du tubule $(10,0)$.

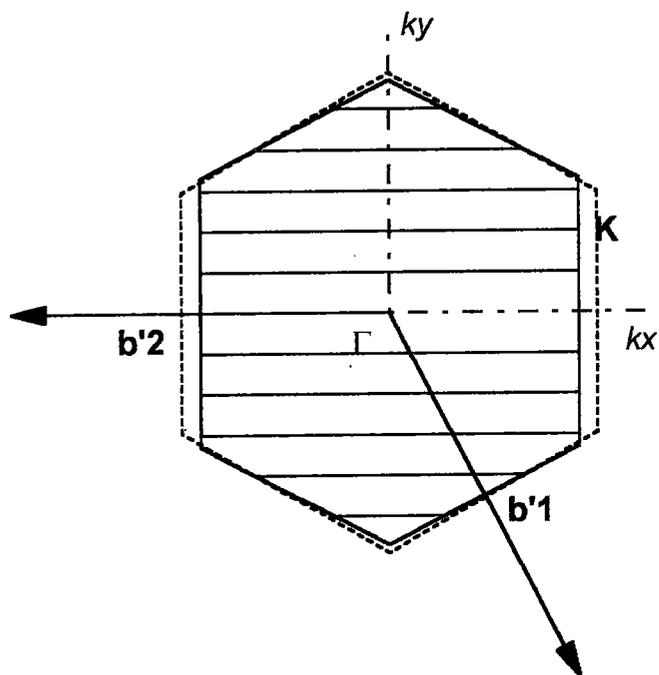


Figure 4.5 : Zone de Brillouin (2-D) déformée et droites permises du tubule (9,0).

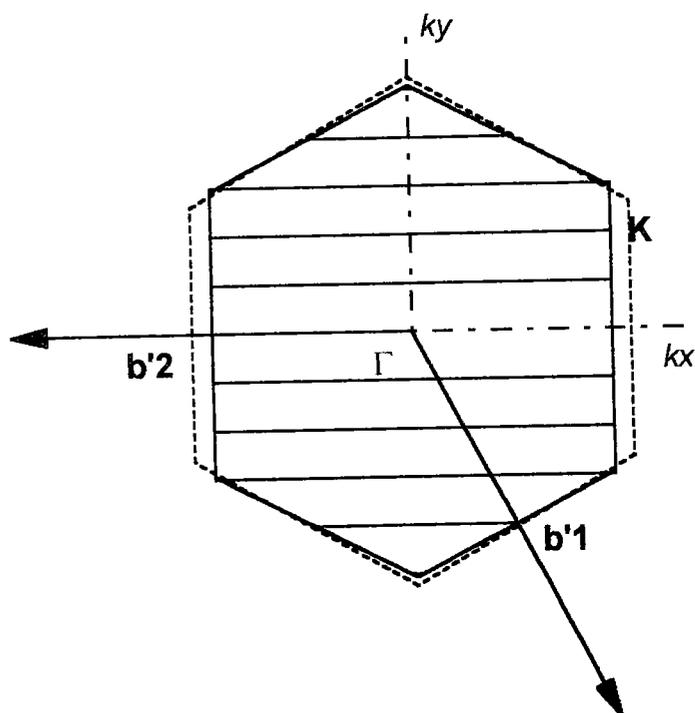


Figure 4.6 : Zone de Brillouin (2-D) déformée et droites permises du tubule (8,0).

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de l'analyse des figures de zones de Brillouin. Tout d'abord, à un allongement de la cellule directe selon l'axe (Ox) correspond un allongement de la zone de Brillouin selon l'axe (Oy).

La plus importante remarque que nous puissions faire dès maintenant est certainement le fait que pour le tubule (9,0), il n'y a plus de droite permise qui passe par le coin de la zone déformée. Par conséquent, on peut attendre de la déformation, l'ouverture d'un gap au voisinage de l'énergie de Fermi.

4.2.4.3. Tubule armchair.

Dans le cas des tubules armchair, vu les remarques que nous avons déjà pu faire sur le nombre de droites permises dans la zone de Brillouin (2-D) du graphène déformé, nous ne représenterons qu'une seule figure dans le cas du tubule (5,5).

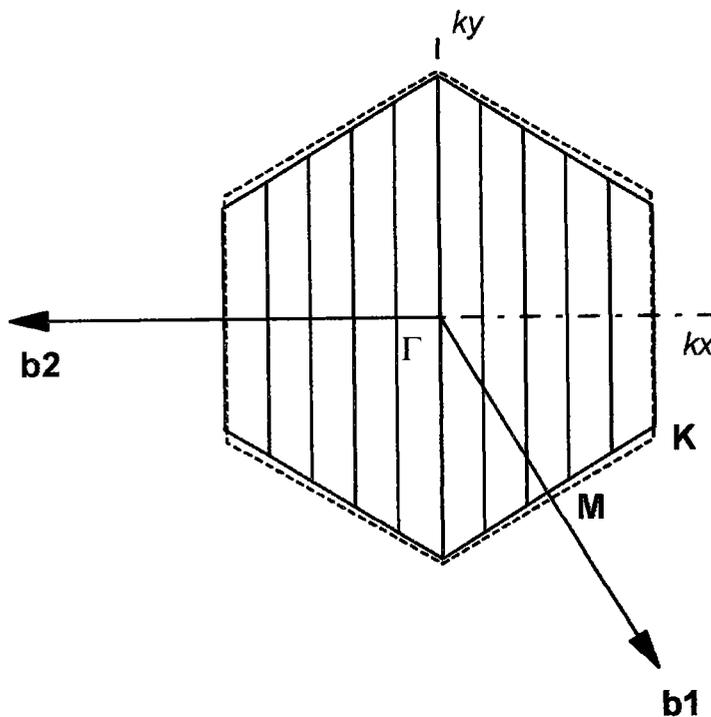


Figure 4.7 : Zone de Brillouin (2-D) déformée et droites permises du tubule (5,5).

Comme l'indique la figure précédente, il y a toujours une droite permise qui passe par un coin de la zone déformée. Les tubules armchair restent métalliques même aux grandes compressions ou tractions.

4.2.5. Paramètres de Transfert et Déformation.

Pour pouvoir déterminer les propriétés électroniques d'un corps déformé dans l'approximation des liaisons fortes, il y a deux types de paramètres qui doivent être déterminés en fonction de la déformation. Il y a tout d'abord les positions des atomes dans le cristal déformé et par conséquent les paramètres du réseau direct et du réseau réciproque, dont nous venons de donner les principales relations. Mais il y a aussi les paramètres de transfert qui nécessitent d'être ajustés avec la déformation. Harrison W.A. (1989) propose une loi générale pour décrire la variation des intégrales de transfert avec la distance entre les deux centres A et B qui y interviennent :

$$t_{pq} = t_{pq}^0 \left(\frac{d_0}{d} \right)^{n_{pq}} \quad (4.6)$$

Avec : t_{pq}^0 qui est l'intégrale de transfert avant déformation, correspondant aux orbitales p et q, t_{pq} est l'intégrale de transfert après déformation, d_0 est la distance entre les deux centres avant la déformation et d est la distance après déformation. Le coefficient n_{pq} est le paramètre qui décrit la façon dont les intégrales de transfert varient avec la distance. Ce paramètre dépend des orbitales mises en jeu. Dans sa théorie d'ensemble du corps solide, Harrison propose un exposant unique égal à deux, quelles que soient les orbitales mises en jeu. De nombreux auteurs [Priester C. (1988), Ren S.Y. (1982)] ont affiné cette loi et proposé, d'après des résultats expérimentaux, des coefficients différents selon la nature des corps et des orbitales. Les valeurs calculées sont toujours proches de deux en moyenne, comme nous ne possédons aucune valeur expérimentale à propos des nanotubes, nous ne pouvons réaliser aucun ajustage et nous prendrons par conséquent la valeur deux pour n_{pq} . Nous utiliserons la loi suivante :

$$t_{pq}^i = t_{pq}^0 \left(\frac{d_0}{d_i} \right)^2 \quad (4.7)$$

t_{pq}^i est le paramètre de transfert associé au couple (AB_i) car la déformation est telle que, dans la pire des situations, chacune des trois liaisons σ_{AB_i} se déforme différemment des deux autres. Dans cette première approche élémentaire, nous n'utiliserons que le paramètre de transfert α_0 des orbitales π , entre plus proches voisins dans le plan.

4.2.6. Hamiltonien de Déformation des Nanotubes.

Nous associons aux deux étapes a) et b) mentionnées au paragraphe 4.2.1, de la modélisation d'un tubule déformé, les opérateurs suivants :

$$a) \rightarrow \hat{H}_{\text{def}}^g$$

$$b) \rightarrow \hat{V}$$

L'Hamiltonien complet du problème est donné par la somme des deux opérateurs précédents :

$$\boxed{\hat{H}_{\text{def}} = \hat{H}_{\text{def}}^g + \hat{V}} \quad (4.8)$$

On peut réécrire cet Hamiltonien complet sous la forme introduite aux chapitres II et III :

$$\boxed{\hat{H}_{\text{def}} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle t_{ij} \langle j| + \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} \langle j|} \quad (4.9)$$

La signification de chacun des termes de (4.9) a déjà été indiquée dans les développements. Les ε_i représentent les énergies de sites que nous pourrions supposer être égales à zéro sans nuire à la généralité des résultats, puisque ces termes appartiennent à la diagonale de la matrice (g).

Les V_{ij} représentent les composantes de la matrice associée à l'opérateur perturbatif \hat{V} qui prend en compte les effets de la courbure sur les propriétés électroniques. Les valeurs de ces termes pour un tubule donné ont été calculées au chapitre III.

Finalement les t_{ij} , de loin les termes les plus importants de cette étude, représentent les nouveaux paramètres de transfert du graphène allongé. Ils sont déterminés pour chaque couple d'atomes de carbone (AB_i) par la relation (4.7).

Les $\{|i\rangle\}$ représentent des orbitales, - de type atomique ou de Wannier - localisées au voisinage de l'atome i .

4.3. Propriétés Electroniques des Tubules Zigzag Déformés.

Nous disposons maintenant de tous les éléments nécessaires pour intégrer la déformation dans le calcul des propriétés électroniques des nanotubes zigzag.

4.3.1. Tubules (n,0) et Prise en Compte de la Déformation.

Pour étudier les effets de la déformation sur les propriétés électroniques, nous utilisons la méthode des fonctions de Green, selon le même schéma que celui utilisé aux chapitres précédents. Nous exprimons tout d'abord les termes des différentes matrices de Green associées à l'Hamiltonien de déformation. Nous utilisons la base des fonctions d'onde mono-électroniques de Bloch du graphène. Les développements qui suivent sont similaires à ceux qui ont été exposés au chapitre III. Pour simplifier les calculs et permettre une expression analytique du DOS et des énergies discrètes, nous travaillons dans la représentation (1-D) de la cellule unité direct et de la zone de Brillouin..

4.3.1.1. Matrice (g_{def}) des tubules zigzag.

Comme l'indique la figure 4.8, dans le cas des nanotubules zigzag soumis à une contrainte uniaxiale, il y a toujours une liaison (AB3) qui reste parallèle à l'axe du tubule. Les deux autres liaisons (AB1) et (AB2) sont déformées de manière parfaitement symétrique par la traction ou la compression. Par conséquent, deux des nouveaux paramètres de transfert sont égaux :

$$t_{AB1} = t_{AB2} = t_{12} \quad (4.10)$$

Le troisième paramètre de transfert est noté t_3 .

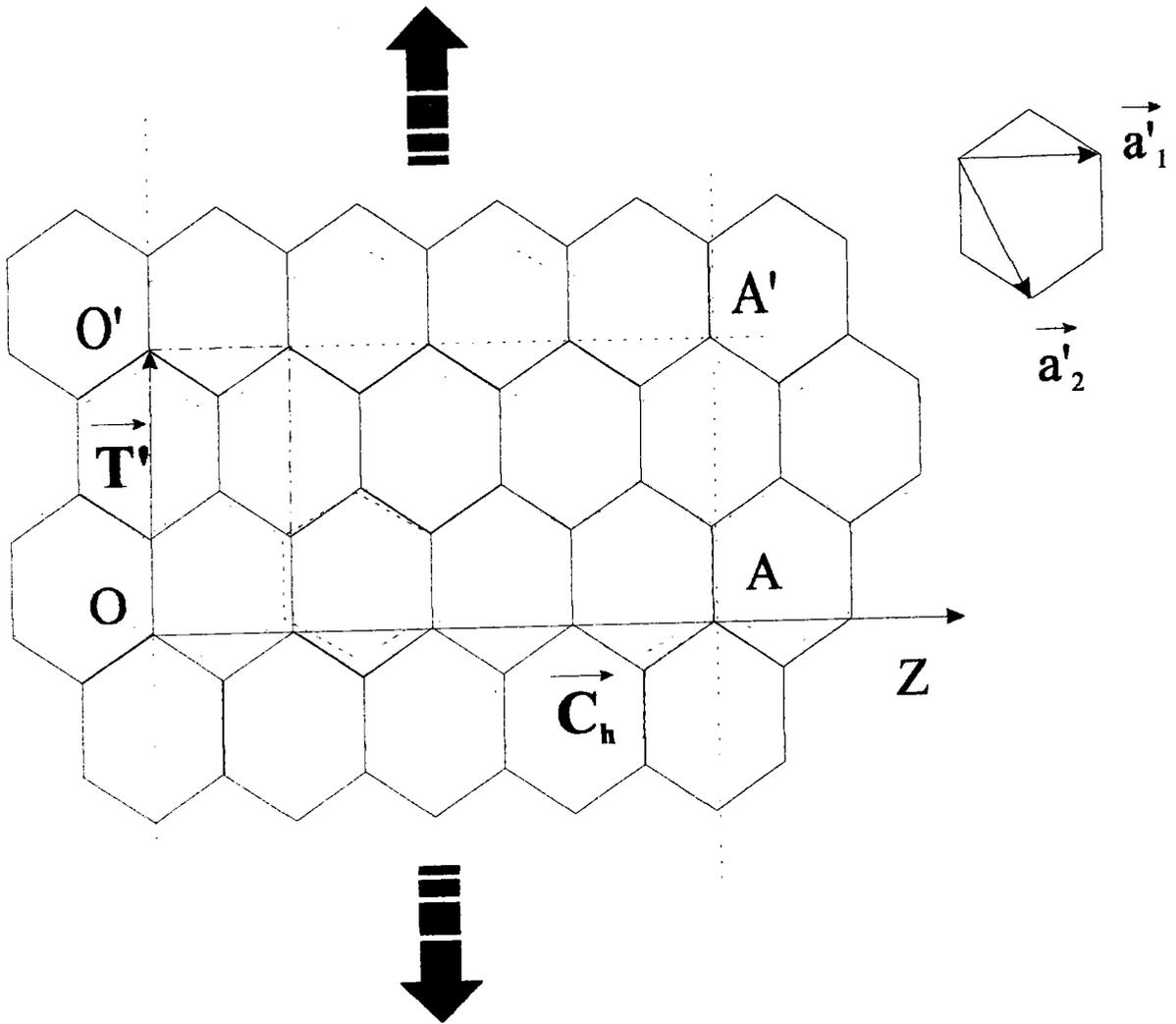


Figure 4.8 : Déformation uniaxiale de la cellule unité (1-D) du graphène. Les flèches indiquent la direction de la traction uniaxiale parallèle à l'axe du tubule zigzag. On a représenté en pointillés le réseau avant déformation. A un allongement selon l'axe correspond une contraction selon la direction perpendiculaire et réciproquement.

En utilisant les résultats du paragraphe 3.3 du chapitre III (3.20, 3.21...), la nouvelle fonction $\Theta'(k_x, k_y)$ s'écrit, les « primes » indiquant la situation déformée :

$$\Theta'(k_x, k_y) = \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_B - \vec{R}'_A)} t_{AB} + \sum_B e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}'_B - \vec{R}'_A)} V_{AB} \quad (4.11)$$

D'après (4.10), on peut mettre cette relation sous la forme :

$$\Theta'(k_x, k_y) = t_3 e^{i \frac{a}{\sqrt{3}} (1+S_{11}\sigma) k_x} + (t_{12} + V_{12}) \left(e^{i \left(\frac{a}{2\sqrt{3}} (1+S_{11}\sigma) k_x + \frac{a}{2} (1+S_{12}\sigma) k_y \right)} + e^{i \left(\frac{a}{2\sqrt{3}} (1+S_{11}\sigma) k_x - \frac{a}{2} (1+S_{12}\sigma) k_y \right)} \right) \quad (4.12)$$

Soit encore, en simplifiant les exponentielles :

$$\Theta'(k_x, k_y) = t_3 e^{i \frac{a}{\sqrt{3}} (1+S_{11}\sigma) k_x} + 2(t_{12} + V_{12}) e^{i \left(\frac{a}{2\sqrt{3}} (1+S_{11}\sigma) k_x \right)} \cos \left(\frac{a}{2} (1+S_{12}\sigma) k_y \right) \quad (4.13)$$

Le module de la fonction complexe $\Theta'(k_x, k_y)$ est donné par :

$$\begin{aligned} |\Theta'(k_x, k_y)|^2 &= t_3^2 + 4(t_{12} + V_{12})^2 \cos^2 \frac{a}{2} (1+S_{12}\sigma) k_y \\ &+ 4t_3(t_{12} + V_{12}) \cos \frac{a}{2} (1+S_{12}\sigma) k_y \times \cos \frac{a\sqrt{3}}{2} (1+S_{11}\sigma) k_x \end{aligned} \quad (4.14)$$

Rappelons la définition de l'opérateur de Green : \hat{g}_{def} est défini par : (\hat{I} est la matrice unité)

$$\hat{g}_{\text{def}}(z) = [\hat{I}z - \hat{H}_{\text{def}}] \quad (4.15)$$

La projection de l'opérateur \hat{g}_{def} sur la base des fonctions propres $\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}$ conduit à la matrice suivante :

$$(\hat{g}_{\text{def}})_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z & -\langle \psi_{\vec{k}}^A | (\hat{H}_{\text{def}}^g + \hat{V}_{AB}) | \psi_{\vec{k}}^B \rangle \\ -\langle \psi_{\vec{k}}^B | (\hat{H}_{\text{def}}^g + \hat{V}_{AB}) | \psi_{\vec{k}}^A \rangle & z \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Les termes hors diagonale sont complexes conjugués l'un de l'autre. En se limitant aux plus proches voisins dans le plan de graphène, ils prennent respectivement la forme de $-\Theta'(k_x, k_y)$ et de $-\Theta'^*(k_x, k_y)$.

Par conséquent, \hat{g}_{def} s'écrit :

$$(\hat{G}_{\text{def}})_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \begin{pmatrix} z & -\Theta'(k_x, k_y) \\ -\Theta'^*(k_x, k_y) & z \end{pmatrix} \quad (4.17)$$

4.3.1.2. Fonctions de Green partielles des nanotubes zigzag ($n,0$) déformé).

On obtient les fonctions de Green partielles des nanotubes zigzag déformés en inversant la matrice du paragraphe précédent, en utilisant, toujours pour simplifier les expressions, la fonction $\Theta'(k_x, k_y)$ définie par la relation (4.11) :

$$(\hat{G}_{\text{def}})^{-1}_{\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}} = \frac{1}{z^2 - |\Theta'(k_x, k_y)|^2} \times \begin{pmatrix} z & \Theta'(k_x, k_y) \\ \Theta'^*(k_x, k_y) & z \end{pmatrix} \quad (4.18)$$

Les fonctions de Green partielles, correspondant à chaque droite (m) permise dans la première zone de Brillouin du graphène déformé, sont données par la somme (continue), sur les valeurs de k décrivant les droites permises, de chacune des composantes de la matrice (4.18). Seuls les éléments de la diagonale nous intéressent :

$$G_{\text{def}}^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite (m)}} \frac{z}{z^2 - |\Theta'(k_x, k_y)|^2} dk \quad (4.19)$$

Les prolongements partiels sont toujours définis par :

$$G_{\text{def}}^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, E \pm i\varepsilon) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\text{droite (m)}} \frac{E \pm i\varepsilon}{(E \pm i\varepsilon)^2 - |\Theta'(k_x, k_y)|^2} dk \quad (4.20)$$

4.3.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS des Tubules Zigzag Déformés.

4.3.2.1. Expression des relations de dispersion.

Les valeurs propres $\Gamma(\vec{k})$ de l'Hamiltonien \hat{H}_{def} sont les pôles des fonctions de Green partielles $G_{\text{def}}^{(m)}(\vec{l}, \vec{l}, z)$. Il y a par conséquent autant de relations de dispersion que de droites permises dans la première zone de Brillouin déformée.

Comme nous l'avons signalé au paragraphe 4.2.3.1, la condition de périodicité à la circonférence du tubule est une contrainte, qui impose à k_y , dans le cas des tubules zigzag déformés axialement, de vérifier la nouvelle relation (4.4) :

$$k_y^m = m \frac{2\pi}{N_y a_0 \sqrt{3}(1 + \sigma S_{12})} \text{ avec } m \in [0, N_y], N_y \text{ étant le nombre de cellules unité (1-D)}$$

réduites utilisées pour construire le tubule déformé (ou le nombre d'atomes de carbone sur la circonférence). Dans ce schéma (1-D), que nous utilisons pour simplifier les calculs, la nouvelle zone de Brillouin déformée est toujours rectangulaire et de surface donnée par : $S' = 3\sqrt{3} a_0^2 (1 + S_{11}\sigma)(1 + S_{12}\sigma)$. Les vecteurs de base du réseau réciproque déformé sont donnés par :

$$\bar{b}'_1 = \frac{2\pi}{a_0 \sqrt{3}(1 + S_{12}\sigma)} \bar{e}_y$$

$$\bar{b}'_2 = \frac{2\pi}{a \sqrt{3}(1 + S_{11}\sigma)} \bar{e}_x$$

Par conséquent, les valeurs de k_x appartiennent cette fois à un intervalle de longueur (pour chaque droite (m)) :

$$\boxed{-\frac{\pi}{a\sqrt{3}(1 + S_{11}\sigma)} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a\sqrt{3}(1 + S_{11}\sigma)}} \quad (4.21)$$

Les pôles de (4.19) sont donnés par :

$$z^2 - \left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2 = 0 \Leftrightarrow z = \pm \sqrt{\left| \Theta(k_x, k_y) \right|^2}$$

On en déduit l'expression des valeurs propres $E(\vec{k})$:

$$E(\vec{k}) = \pm t_3 \sqrt{1 + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right)^2 \cos^2 \frac{a}{2} (1 + S_{12}\sigma) k_y + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{a}{2} (1 + S_{12}\sigma) k_y \times \cos \frac{a\sqrt{3}}{2} (1 + S_{11}\sigma) k_x} \quad (4.22)$$

Le signe \pm traduit l'existence de deux sites A et B différents dans le graphène. D'après la condition de périodicité rappelée plus haut, les relations de dispersion partielles prennent la forme :

$$E^{(m)}(k_x) = \pm t_3 \sqrt{1 + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a (1 + S_{11}\sigma) k_x \right)} \quad (4.23)$$

Remarquons que ces relations de dispersion ont une forme très semblable à celles déjà obtenues au chapitre III.

4.3.2.2. DOS des nanotubes zigzag déformés axialement.

Lorsqu'on tient compte de la déformation, les fonctions de Green partielles des nanotubes zigzag prennent la forme :

$$G^{(m)}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{\text{droite (m)}} \frac{z}{z^2 - t_3^2 \left(1 + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a (1 + S_{11}\sigma) k_x \right) \right)} dk$$

Cette forme est intégrable de manière analytique par la méthode des résidus exposée en annexe B. Les valeurs de k_x décrivant la relation (4.21) et $\Omega = Na_0(1 + S_{12}\sigma)\sqrt{3}$, on obtient, après le changement de variable $k = a(1 + S_{11}\sigma)k_x$, la forme suivante :

$$G^{(m)}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{1 + S_{12}\sigma}{2\pi\sqrt{3}(1 + S_{11}\sigma)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - t_3^2 \left(1 + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right)^2 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk \quad (4.24)$$

La comparaison de (4.24) avec les expressions obtenues au chapitre III (3.30...) nous invite à poser la définition suivante :

$$\alpha(m) = \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y}$$

On peut ainsi réécrire (4.24) sous la forme :

$$G_{\text{def}}^{(m)}(\bar{I}, \bar{I}, z) = \frac{1 + S_{12}\sigma}{2\pi\sqrt{3}(1 + S_{11}\sigma)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - t_3^2 \left(1 + 4\alpha^2(m) + 4\alpha(m) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk$$

Sous cette forme et en remplaçant α_0 par t_3 , on peut retrouver exactement la même expression de la densité des états électroniques qu'au chapitre III ((3.32)...). On obtient ainsi :

$$\rho_{def}^{ZZ}(E) = \frac{1}{2\pi\sqrt{3}} \frac{(1+S_{12}\sigma)}{(1+S_{11}\sigma)} \sum_{(m)} \frac{|E| \times \theta \left(|E|, t_3 \left(1 - 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \right) \times \theta_{inv} \left(|E|, t_3 \left(1 + 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \right)}{\sqrt{E^2 - t_3^2 \left(1 - 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right)^2} \sqrt{t_3^2 \left(1 + 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right)^2 - E^2}} \quad (4.25)$$

Cette expression de (4.25) montre que la variation des niveaux d'énergie discrets avec la déformation est simplement donnée par :

$$E_m(\sigma) = t_3 \left(1 \pm 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{m\pi}{N_y} \right) \quad (4.26)$$

4.3.2.3. Cas des nanotubes (3q,0). Ouverture d'un gap par la déformation.

Dans le cas des nanotubes (3q,0), le nombre d'atomes sur la circonférence est tel que $N_y = 3q$. Au point $k_x = 0$ et pour $m = q$, on obtient : $\cos(m\pi/N_y) = 1/2$, la condition de métallicité des tubules zigzag n'est pas changée par la déformation et dans ce cas :

$$E^{(q)}(0) = \pm |t_3 - (t_{12} + V_{12})| \quad (4.27)$$

Même si nous ne tenons pas compte dans nos calculs des effets de la courbure, c'est-à-dire si V_{12} est choisi égal à zéro, on obtient un gap non nul pour les tubules (3q) lorsqu'ils sont déformés axialement. Ce gap ne dépend pas dans ce cas du rayon du tubule mais uniquement de l'amplitude de la déformation et il a pour expression :

$$E_g = 2|t_3 - t_{12}| \quad (4.28)$$

On peut en déduire que la déformation axiale est responsable d'une instabilité du type de Peierls et ouvre, en $k_x = 0$ - c'est à dire au point Γ - un gap d'amplitude égale à $2|t_3 - t_{12}|$.

On peut exprimer la loi de variation de E_g avec σ en utilisant les expressions de t_{12} et t_3 données par (4.7) en fonction de σ :

$$E_g(\sigma) = \alpha_0 \left| \frac{4}{(1+S_{11}\sigma)^2 + 3(1+S_{12}\sigma)^2} - \frac{1}{(1+S_{11}\sigma)^2} \right| \quad (4.29)$$

Etant donné que les valeurs de S_{11} et S_{12} sont de l'ordre de 10^{-12} Pa^{-1} , les produits $S_{11}\sigma$ et $S_{12}\sigma$ sont petits devant un pour des contraintes σ inférieures à une centaine de GPa, dans ce domaine de contraintes, on peut réaliser un développement limité de (4.29) au voisinage de 0. On obtient :

$$E_g(\sigma) \approx \pm 3\alpha_0 (S_{11} - S_{12})\sigma \quad (4.30)$$

On obtient là un résultat tout à fait intéressant puisque pour les tubules zigzag (3q,0), dans un domaine raisonnable de déformations - $|\sigma| \leq 100 \text{ GPa}$ -, la variation du gap induit par la déformation est bien approchée par une forme linéaire de pente :

$$\pm 3\alpha_0 (S_{11} - S_{12}) = 10.7 \text{ meV / GPa} \quad (4.31)$$

Le signe \pm tient compte de la traction ou de la compression. Dans le cas des nanotubes zigzag (3q,0), le signe « + » correspond à la traction.

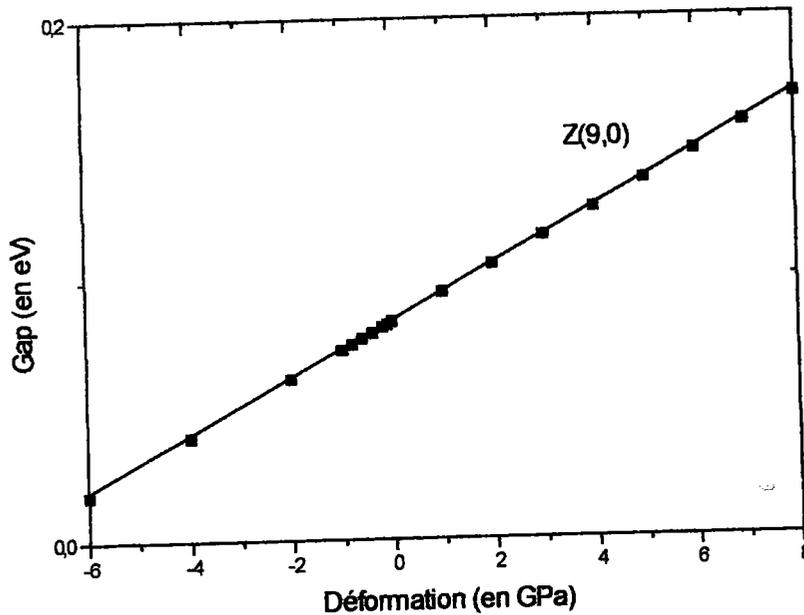


Figure 4.9 : Courbe de variation du gap avec la contrainte pour le tubule zigzag (9,0), lorsqu'on tient compte de la courbure. La pente est de +10.6meV/GPa.

Remarquons que le terme V_{12} dû à la courbure ne dépend que de N_y , il ne change donc pas au cours de la déformation. Par conséquent, si nous tenons compte de la courbure dans le calcul des gap avec la déformation, la variation sera toujours linéaire et cette fois avec une abscisse à l'origine égale non pas à zéro mais à $2V_{12}$, ce que montrent la courbe de la figure 4.9. dans le cas du tubule (9,0)

Nous avons aussi déterminé par notre modèle, d'éventuelles pressions de transition semi-conducteur métal pour la famille (3q,0), en fonction du diamètre. La loi de variation de la pression de transition est en $1/d_i^2$ comme l'indique la figure 4.10. Les pressions obtenues appartiennent à la gamme des contraintes qui n'induisent pas de déformation de la section du tubule et sont par conséquent théoriquement réalisables.

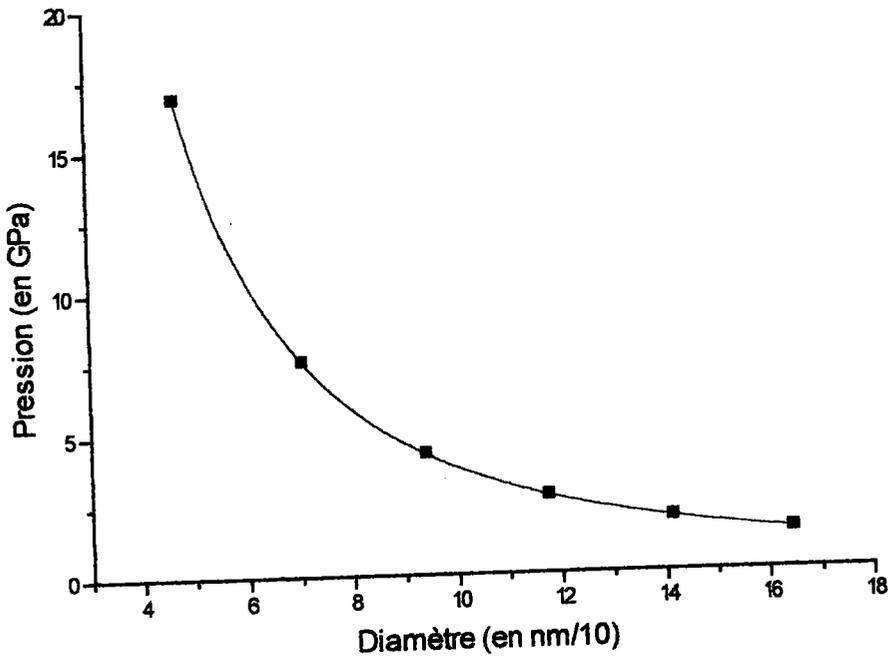


Figure 4.10 : Pressions de transition semi-conducteur métal pour les tubules (3q,0). La courbe est proportionnelle à $1/d^2$, avec un coefficient de proportionnalité égal à 376GPa/Å.

4.3.2.4. Cas des tubules (3q-1,0) et (3q+1).

Comme dans le cas des tubules (3q,0), la déformation modifie la valeur du gap, qui est toujours donnée par la relation (4.26) quand $m = q$. On a :

$$E_g^{(3q\pm 1)}(\sigma) = 2t_3 \left| \left(1 \pm 2 \left(\frac{t_{12} + V_{12}}{t_3} \right) \cos \frac{q\pi}{(3q \pm 1)} \right) \right| \quad (4.32)$$

Pour un tubule donné, c'est à dire pour q fixé, le développement limité de (4.32) au premier ordre conduit toujours à une droite de pente très proche de 10.7meV . Or $(t_{12} + V_{12})/t_3$ étant très voisin de un, si le cosinus est plus grand que 0.5, la pente sera positive alors que si le cosinus est plus petit que 0.5, la pente est négative. Or $q\pi/(3q+1)$ et $q\pi/(3q-1)$ encadrent $\pi/3$ donc nous sommes dans la situation que nous venons d'évoquer.

Nous pouvons en déduire un comportement surprenant et nouveau des tubules zigzag que nous résumons par la règle suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } N_y = 3q + 1 \text{ alors la pente } \frac{dE_g}{d\sigma} \text{ est positive} \\ \text{si } N_y = 3q - 1 \text{ alors la pente } \frac{dE_g}{d\sigma} \text{ est negative} \end{array} \right. \quad (4.33)$$

L'explication physique de ce comportement surprenant se trouve dans la position de la droite permise la plus proche du coin K dans la zone de Brillouin (2-D) du graphène. Analysons les figures ; (1.12) et (1.13) du chapitre I, (4.4) et (4.6) de ce chapitre. Dans le cas des tubules $(3q+1,0)$, la droite permise la plus proche de K s'éloigne de ce point avec la traction, élargissant ainsi le gap ; alors que dans le cas des tubules $(3q-1,0)$, la droite permise la plus proche se rapproche de K avec la traction, diminuant ainsi le gap.

Nous avons déterminé les contraintes de transition semi-conducteur métal - pression pour les tubules $(3q+1,0)$ et traction pour les $(3q-1)$ -. La figure 4.11 montre l'exemple des tubules $(3q+1,0)$. La courbe est bien approchée par une loi en α/d_t , avec d_t le diamètre des tubules. Le coefficient de proportionnalité α vaut $1400\text{GPa}/\text{\AA}$.

Remarquons que la gamme raisonnable des pressions P de transition, correspondant à P inférieure à 51GPa , est réalisée dans le cas des grands diamètres - $d_t > 3\text{nm}$ -. Ces tubules sont souvent observés dans les travaux expérimentaux sur les propriétés électroniques.

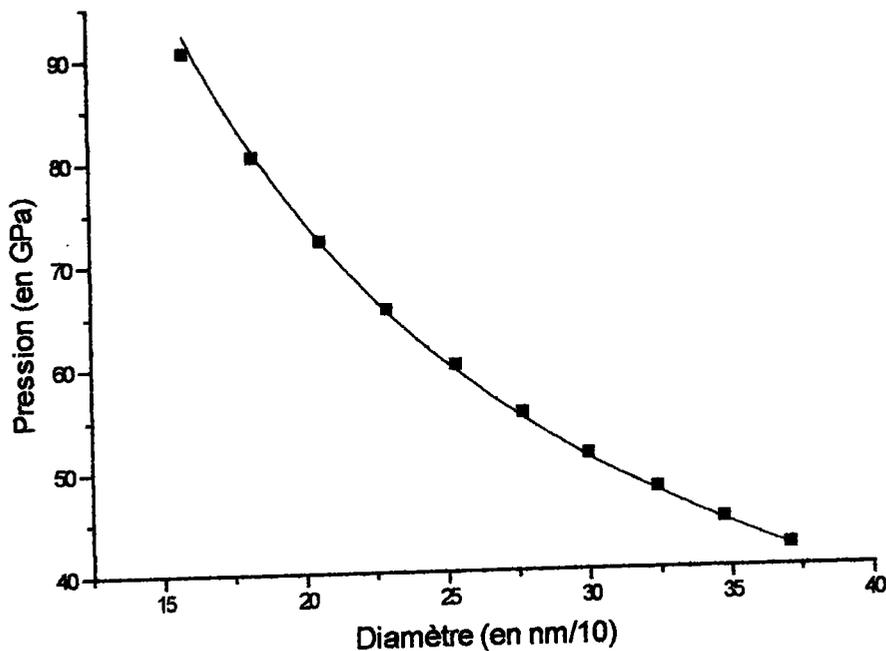


Figure 4.11 : Pression de transition semi-conducteur métal des tubules (3q+1,0)

4.4. Propriétés Electroniques des Tubules Armchair Déformés.

L'étude du comportement des tubules armchair avec la déformation montre que ceux-ci restent toujours métalliques, dans la gamme des contraintes que nous avons utilisées. Par conséquent, nous n'en détaillerons pas les calculs dans cette étude.

4.5. Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés électroniques des nanotubes soumis à des déformations axiales dans un domaine raisonnable de 0 à ± 50 GPa. Nous avons utilisé la méthode des fonctions de Green, dans un modèle de liaisons fortes adapté pour tenir compte de la courbure et de la déformation. Nos résultats indiquent que si les tubules armchair restent métalliques pour toute contrainte dans la gamme précédemment citée, les tubules zigzag présentent eux des comportements très intéressants par de multiples aspects.

Tout d'abord rappelons que la variation du gap avec la contrainte est linéaire dans une gamme allant de 0 à 100 GPa. Le coefficient directeur de cette droite est dans tous les cas très proche de 10 meV/GPa. Cette valeur est comparable à la valeur de 12 meV/GPa trouvée par Fahy et al [Fahy

S. (1987)] dans l'étude du diamant hexagonal. La valeur que nous obtenons est du même ordre de grandeur que les valeurs qu'on peut rencontrer pour des semi-conducteurs tels que GaAs [Ren S. Y. (1982)].

Nous avons pu déterminer des valeurs de pressions de transition semi-conducteur métal d'un ordre de grandeur tout à fait raisonnable et expérimentalement observables, au moins pour les tubules zigzag ayant un diamètre supérieur à 3nm.

Signalons finalement le caractère le plus insolite de ces nouvelles propriétés des nanotubules, puisque au sein d'une même famille « chirale », la déformation axiale permet de mettre en évidence deux comportements opposés. Les nanotubules $(3q+1,0)$ ont un gap qui augmente avec la traction alors que les $(3q-1,0)$ ont un gap qui diminue en même proportion avec la traction. Ce type de comportement a déjà pu être décrit [Fahy S. (1987)] dans la physique du carbone puisque le coefficient dE_g/dP du diamant cubique est positif et vaut 6meV/GPa alors que le même coefficient vaut -12meV/GPa dans le cas du diamant hexagonal.

D'un point de vue réalisation expérimentale, la nanotechnologie a fait de nombreux progrès et permet des manipulations extrêmement précises de la matière à l'échelle de groupements de

A. Annexe : Méthode des Fonctions de Green et Application au Calcul de la Densité des Etats Electroniques (DOS).

A.1. Introduction.

La méthode des fonctions de Green est un outil puissant de résolution de nombreuses équations différentielles linéaires de la physique moderne et trouve un vaste champ d'applications, en particulier dans le domaine de la physique du solide.

Appliqué à la résolution de l'équation de Schrödinger mono-particulaire d'un corps solide cristallin, en association avec l'approximation des liaisons fortes ("Tight-Binding", notée ici T.B.), le formalisme des fonctions de Green nous permet d'exprimer analytiquement la densité d'états électroniques (DOS) pour des Hamiltoniens T.B. correspondant à une large variété de réseaux cristallins.

Le principal avantage de cette méthode est certainement la possibilité d'accéder à une expression analytique de la densité d'états électroniques dans le cas des corps à faible dimensionnalité comme le graphène (2D) ou les nanotubes (quasi 1D), et ce non seulement au voisinage du niveau de Fermi, mais sur toute la gamme des énergies permises.

Dans cette annexe, nous exposerons tout d'abord succinctement le formalisme des fonctions de Green indépendantes du temps, puis nous examinerons le contenu physique de l'opérateur de Green G^\pm . A titre d'application et de comparaison, nous calculerons la densité d'états électroniques pour un gaz d'électrons libres (3D), (2D) et (1D). Nous pourrions alors aborder, dans le reste du

document, l'application de la méthode des fonctions de Green à l'Hamiltonien T.B. du graphène pour aboutir finalement au cas des nanotubules graphitiques.

A.2. Formalisme des Fonctions de Green Indépendantes du Temps.

Dans ce paragraphe, nous définissons les fonctions de Green indépendantes du temps et présentons leurs principales propriétés.

A.2.1. Définitions, Principales Relations et Propriétés Mathématiques.

A.2.1.1. Définitions et principales relations.

Les fonctions de Green G indépendantes du temps sont les solutions d'équations différentielles linéaires inhomogènes de la forme suivante :

$$[z - L(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}', z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.1})$$

A un problème physique donné correspond un jeu de conditions aux limites sur les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{r}' qui déterminent de manière unique la solution de l'équation (A.1). Nous supposons que z est une variable complexe avec $\lambda = \text{Re}[z]$ et $s = \text{Im}[z]$. $L[\mathbf{r}]$ est un opérateur différentiel linéaire et hermitique (Hamiltonien par exemple), possédant un jeu complet de fonctions propres $\{\phi_n(\vec{r})\}$, (fonctions d'onde) vérifiant l'équation aux valeurs propres suivante :

$$L(\vec{r})\phi_n(\vec{r}) = \lambda_n \phi_n(\vec{r}) \quad (\text{A.2})$$

Les valeurs propres λ_n (les énergies par exemple) sont réelles et le jeu complet de fonctions propres $\{\phi_n(\vec{r})\}$ satisfait aux mêmes conditions aux limites que G . Ces fonctions peuvent être considérées orthonormées (A.3) sans nuire à la généralité de la théorie, elles vérifient les deux relations suivantes :

$$\int_{\Omega} \phi_n(\vec{r}) \phi_m^*(\vec{r}) d^3r = \delta_{nm} \quad (\text{A.3})$$

$$\sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.4})$$

L'indice n peut représenter indifféremment des valeurs discrètes ou continues selon la nature discrète ou continue du spectre de l'opérateur \hat{L} . Ω est le domaine de définition ou d'existence des fonctions d'onde. Les symboles δ_{nm} et $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ représentent respectivement le symbole de Kronecker et la distribution delta de Dirac.

On peut de manière équivalente à ce qui a été introduit plus haut, utiliser la notation bra-ket de Dirac en représentation position $\{|\bar{r}\rangle\}$ pour réécrire les principales grandeurs d'intérêt, sous la forme :

$$\phi_n(\bar{r}) = \langle \bar{r} | \phi_n \rangle \quad (\text{A.5})$$

d'où :

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \delta_{nm} \text{ et } \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1 \quad (\text{A.6})$$

$$\langle \bar{r} | \bar{r}' \rangle = \delta(\bar{r} - \bar{r}') \text{ et } \int_{\Omega} |\bar{r}\rangle \langle \bar{r}| d^3r = 1 \quad (\text{A.7})$$

Avec cette notation, les équations définissant la fonction de Green \hat{G} et l'opérateur linéaire \hat{L} se mettent sous les formes simplifiées :

$$\hat{L}|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (\text{A.8})$$

$$\boxed{(z\hat{I} - \hat{L})\hat{G}(z) = \hat{I}} \quad (\text{A.9})$$

Avec \hat{I} , l'opérateur unité.

L'équation (A.9) est fondamentale et définit la fonction de Green associée à l'opérateur linéaire \hat{L} du problème physique étudié. En utilisant (A.6), on peut mettre cette définition sous une forme plus opérationnelle pour la suite des calculs :

$$\boxed{\hat{G}(z) = (z\hat{I} - \hat{L})^{-1} \hat{I} = \left[(z\hat{I} - \hat{L})^{-1} \right] \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n|} \quad (\text{A.10})$$

En développant en série toute fonction F d'un opérateur $\hat{L} : F(\hat{L})$, on établit la propriété générale suivante : $F(\hat{L})|\phi_n\rangle = F(\lambda_n)|\phi_n\rangle$, qui nous permet de réécrire (A.10) sous la forme :

$$\hat{G}(z) = \left[\sum_n (z\hat{I} - \hat{L})^{-1} |\phi_n\rangle \right] \langle \phi_n| = \left[\sum_n (z - \lambda_n)^{-1} |\phi_n\rangle \right] \langle \phi_n|$$

Soit encore :

$$\boxed{\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{(z - \lambda_n)}} \quad (\text{A.11})$$

Expression qui devient en représentation $\{|\bar{r}\rangle\}$:

$$G(\bar{r}, \bar{r}', z) = \sum_n \frac{\phi_n(\bar{r})\phi_n^*(\bar{r}')}{z - \lambda_n} \quad (\text{A.12})$$

A.2.1.2. Propriétés mathématiques, prolongements de $G(z)$.

Puisque \hat{L} est un opérateur hermitique, toutes ses valeurs propres $\{\lambda_n\}$ sont réelles. Ainsi, si z réel pur, c'est-à-dire $\text{Im}(z) = 0$ et $\text{Re}(z) \neq 0$ alors $G(z)$ est une fonction analytique, excepté aux points de la droite réelle tels que $\text{Re}(z) = \lambda_n$, on en déduit que $G(z)$ a des pôles simples en $z = \lambda_n$ (si la valeur propre λ_n n'est pas dégénérée) et inversement, les pôles de $G(z)$ donnent les valeurs propres de l'opérateur L .

Dans le cas où l'opérateur \hat{L} , hermitique, possède un spectre continu de valeurs propres, (cas de l'Hamiltonien d'un solide) que nous noterons λ , correspondant au cas le plus général des états propres délocalisés sur l'ensemble du corps solide, seul cas envisagé ici, $G(z = \lambda \pm i.s)$ n'est pas définie en $s = 0$. En effet, d'après la remarque du paragraphe précédent, $G(z)$ n'est pas analytique en $z = \lambda$, il est alors indispensable de prolonger la définition de $G(z)$ au voisinage de $s = 0$ et d'introduire les définitions suivantes lorsque λ appartient au spectre réel de l'opérateur \hat{L} :

$$G^+(\bar{r}, \bar{r}', \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\bar{r}, \bar{r}', \lambda + is) \quad (\text{A.13})$$

et

$$G^-(\bar{r}, \bar{r}', \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\bar{r}, \bar{r}', \lambda - is) \quad (\text{A.14})$$

avec des définitions de $G^+(z)$ et $G^-(z)$ similaires à celle de $G(z)$ (A.11 ou A.12)

A.2.2. Propriétés des prolongements, opérateur de Green : G^\pm .

A.2.2.1. Propriétés des prolongements :

A partir de l'équation A.12 on montre facilement que :

$$G^*(\bar{r}, \bar{r}', z) = G(\bar{r}', \bar{r}, z^*) \quad (\text{A.15})$$

L'équation A.15 montre que si z est réel et n'est pas une valeur propre de l'opérateur \hat{L} , alors $z = z^*$ et $G^*(z) = G(z)$: G est hermitique et $G(z)$ est réel.

En revanche, si z fait partie du spectre continu de $G(z)$, alors on a toujours d'après A.15 :

$$[G^+(\bar{r}', \bar{r}, \lambda)]^* = \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{\phi_n(\bar{r}') \phi_n^*(\bar{r})}{\lambda + is - \lambda_n} \right]^* = \lim_{s \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{\phi_n(\bar{r}) \phi_n^*(\bar{r}')}{\lambda - is - \lambda_n} \right] \quad (\text{A.16})$$

Soit :

$$\boxed{[G^+(\bar{r}', \bar{r}, \lambda)]^* = G^-(\bar{r}, \bar{r}', \lambda)} \quad (\text{A.17})$$

On déduit de A.17 que :

$$\text{Re}[G^+(\bar{r}, \bar{r}, \lambda)] = \text{Re}[G^-(\bar{r}, \bar{r}, \lambda)] \quad (\text{A.18})$$

et,

$$\text{Im}[G^+(\bar{r}, \bar{r}, \lambda)] = -\text{Im}[G^-(\bar{r}, \bar{r}, \lambda)] \quad (\text{A.19})$$

A.2.2.2. *Partie Principale au sens de Cauchy [Abrikosov et al 1975].*

Abrikosov définit la partie principale P d'une intégrale au sens de Cauchy par la relation suivante :

$$P \int \frac{F(x)}{x} dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int F(x) \frac{dx}{x + i\varepsilon} + i\pi F(0) \quad (\text{A.20})$$

On en déduit que, formellement, on peut définir l'opération Partie Principale P de l'intégrale

$$\int \frac{F(x)}{x} dx \text{ par :}$$

$$\boxed{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\varepsilon} = \frac{P}{x} - i\pi \delta(x)} \quad (\text{A.21})$$

$\delta(x)$ est la distribution de Dirac dans le cas du spectre continu, ou le symbole de Kronecker dans le cas d'un spectre discret.

A.2.2.3. *Opérateur de Green : G^\pm .*

D'après les prolongements, A.13 et A.14 permettent d'écrire sous une forme condensée :

$$G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}')}{(\lambda - \lambda_n) \pm is} \quad (\text{A.22})$$

Soit encore en appliquant A.21 :

$$G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \quad (\text{A.23})$$

$G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', \lambda)$ représente la projection de l'opérateur $\hat{G}^{\pm}(\lambda)$ sur la base continue $\{|\vec{r}\rangle\}$, ainsi les éléments de la diagonale de $\hat{G}^{\pm}(\lambda)$ dans sa représentation sur la base précédente sont donnés par : $G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}, \lambda)$. La somme « continue » (intégration) de ces éléments est donc la trace de l'opérateur $G^{\pm}(\lambda)$ dans sa représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$:

$$\text{Tr}[G^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}, \lambda)] = P \sum_n \int_{\Omega} \frac{\phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}')}{\lambda - \lambda_n} d^3r \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \int_{\Omega} \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') d^3r \quad (\text{A.24})$$

En utilisant la relation A.3, on obtient l'expression de ce que nous définirons comme l'opérateur de Green $G^{\pm}(\lambda)$ associé à l'opérateur linéaire \hat{L} :

$$\hat{G}^{\pm}(\lambda) = P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \quad (\text{A.25})$$

Nous allons maintenant exploiter les relations précédentes pour faire apparaître toutes les grandeurs physiques que l'on peut obtenir à partir de G^{\pm} .

A.3. Contenu Physique de L'Opérateur de Green G^{\pm} .

Nous n'étudierons ici que l'opérateur linéaire hermitique \hat{H} , Hamiltonien mono-électronique, indépendant du temps. Dans ce cas, on a les correspondances :

$$\begin{cases} \hat{L} \rightarrow \hat{H} \\ \lambda \rightarrow E \end{cases} \quad (\text{A.26})$$

D'où l'opérateur de Green associé à un Hamiltonien \hat{H} :

$$G^{\pm}(E) = P \sum_n \frac{1}{E - E_n} \mp i\pi \sum_n \delta(E - E_n) \quad (\text{A.27})$$

A.3.1. Densité d'Etats Electroniques : $N(E)$.

Puisque $\delta(E - E_n)$ n'est non nul que lorsque $E = E_n$, la quantité $\sum_n \delta(E - E_n)$ de l'équation A.27 est tout simplement le nombre d'états propres $|\phi_n\rangle$ associés à l'énergie E . Par conséquent, $N(E) = \sum_n \delta(E - E_n)$ est la densité énergétique d'états électroniques, appelée pour simplifier densité d'états électroniques.

La relation A.27 fait apparaître la grandeur $N(E)$, on peut donc l'exprimer simplement en fonction de l'opérateur de Green :

$$N(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}[G^\pm(E)] \quad (\text{A.28})$$

Cette relation est fondamentale, elle nous permettra de calculer la densité d'états électroniques d'un système d'électrons (libres ou dans le potentiel d'un champ cristallin). On peut la mettre sous une forme plus explicite et plus calculatoire, en rappelant l'expression de G^\pm :

$$N(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \text{Tr}_{\{\vec{r}\}} \left[\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}, E \pm i\epsilon) \right] \right\} \quad (\text{A.29})$$

A.3.2. Nombre d'Etats, Densité d'Etats par Unité de Volume.

A partir de l'expression de $N(E)$, on peut définir deux autres grandeurs ; le nombre d'états associés à une énergie E telle que : $E \in [E, E+dE]$: $dn(E) = N(E)dE$ et aussi la densité d'états électroniques par unité de volume : $\rho(\vec{r}, E)$ telle que : $N(E) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}, E) d^3r$, avec :

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_n \delta(E - E_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}[G^\pm(\vec{r}, \vec{r}, E)] \quad (\text{A.30})$$

Or d'après A.17 et A.18 : $\text{Im}[G^\pm(\vec{r}, \vec{r}, E)] = \pm \frac{G^+(\vec{r}, \vec{r}, E) - G^-(\vec{r}, \vec{r}, E)}{2i}$, on peut encore

écrire :

$$\rho(\vec{r}, E) = \mp \frac{G^+(\vec{r}, \vec{r}, E) - G^-(\vec{r}, \vec{r}, E)}{2\pi i} \quad (\text{A.31})$$

A.4. Gaz d'Electrons Libres.

Avant d'examiner les résultats obtenus pour les densités d'états des gaz d'électrons libres (1D), (2D) et (3D), il convient de résumer les paragraphes précédents en exposant une méthode de calcul de la densité d'états électroniques par le formalisme des fonctions de Green.

A.4.1. Méthode de Calcul.

Nous présentons les grandes lignes de la méthode :

- a) *Exprimer l'Hamiltonien H du problème.*
- b) *Choisir une base de fonctions propres de H convenables et en exprimer les valeurs propres.*
- c) *Déterminer $G(r,r',E)$ soit par résolution directe de l'équation différentielle de la forme A.1 ou en utilisant les formes A.11 et A.12.*
- d) *A partir de $G(r,r',E)$, exprimer $G^\pm(r,r',E)$, en déduire les grandeurs $N(E)$ et $\rho(r,E)$ en utilisant A.28 ou A.29.*

A.4.2. Gaz d'électrons libres.

Nous supposons que le système d'électrons libres est assimilable à un gaz parfait, c'est-à-dire un ensemble de particules ponctuelles sans aucune interaction, ne possédant qu'une énergie cinétique.

A.4.2.1. Relations générales.

D'après A.1 l'équation de Schrödinger mono-particulaire, indépendante du temps, prend la forme:

$$[E - H(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.32})$$

$G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que $\phi(\vec{r})$.

L'Hamiltonien de l'électron libre a pour expression : $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ et les fonctions d'onde sont de la forme d'une onde plane : $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, Ω est le volume accessible aux

électrons. Les valeurs propres de H_0 sont les énergies de la particule et ont pour expression :

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

L'équation A.32 s'écrit : $\left[E + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Pour obtenir une forme plus

simple de A.32, on peut poser $G'_0 = \frac{\hbar^2}{2m} G_0$ et $E' = \frac{2m}{\hbar^2} E$, d'où :

$$[E' + \nabla^2] G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.33})$$

Les valeurs propres de ∇^2 ont pour expression : $E'_k = k^2$. En utilisant l'équation A.12, on déduit de ce qui précède une nouvelle expression de G :

$$G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E') = \sum_{\vec{k}} \frac{\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{r}' \rangle}{E' - k^2} = \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{E' - k^2} \quad (\text{A.34})$$

Le nombre d'états \vec{k} permis étant très élevé, on peut remplacer [Economou 1990] la somme discrète Σ sur \vec{k} par une intégrale dans l'espace des vecteurs d'onde : $\sum_{\vec{k}} \rightarrow \Omega \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^d}$ où d est la dimension du gaz d'électrons libres.

A.4.2.2. Gaz d'électrons libres à trois dimensions (3D).

Nous ne développerons les calculs que pour le gaz d'électrons à 3 dimensions ($d = 3$).

On pose $\vec{\rho} = (\vec{r} - \vec{r}')$, $\rho = |\vec{\rho}|$ et $\vec{\rho} \cdot \vec{k} = \rho k \cos \theta$. On peut exprimer A.34 en passant en coordonnées sphériques dans l'espace des vecteurs d'onde : $d^3 \vec{k} \Leftrightarrow k^2 \sin \theta d\theta d\varphi dk$, on obtient l'expression A.35 :

$$G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E') = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} \frac{k^2}{E' - k^2} dk \int_0^\pi \sin \theta e^{i k \rho \cos \theta} d\theta \quad (\text{A.35})$$

soit,

$$\begin{aligned}
 G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E') &= \frac{-1}{i\rho(2\pi)^{d-1}} \int_0^{+\infty} \frac{k}{E' - k^2} \left[e^{i k \rho \cos \theta} \right]_0^\pi dk \\
 &= \frac{1}{i\rho(2\pi)^{d-1}} \int_0^{+\infty} \frac{k}{E' - k^2} \left[e^{i k \rho} - e^{-i k \rho} \right] dk \\
 &= \frac{1}{i\rho(2\pi)^{d-1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k e^{i k \rho}}{E' - k^2} dk
 \end{aligned} \tag{A.36}$$

La dernière équation de A.36 peut être intégrée selon k , en utilisant la méthode des résidus, le long d'un contour, excluant l'origine, fermé par un demi-cercle infini dans le plan supérieur (figure A.1). La fonction à intégrer possède deux pôles qui peuvent mathématiquement être réels ou complexes : $k = \pm\sqrt{E'}$.

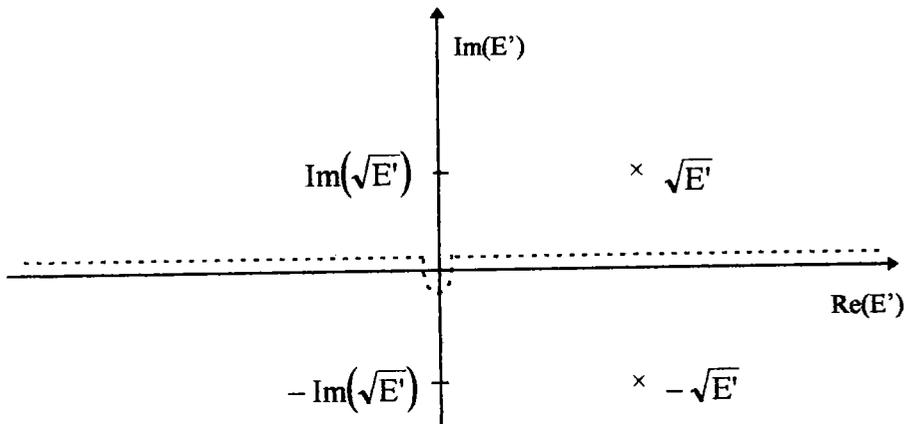


Figure A.1 : Contour d'intégration dans le plan complexe (méthode des résidus).

Seul $\sqrt{E'}$ est à l'intérieur du contour d'intégration, la méthode des résidus conduit à l'expression suivante :

$$G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E') = \frac{1}{i\rho(2\pi)^{d-1}} \times 2\pi i \text{Res} \left[\frac{-k e^{i k \rho}}{(k - \sqrt{E'})(k + \sqrt{E'})} \right]_{k=\sqrt{E'}}$$

Soit :

$$\boxed{G'_0(\vec{r}, \vec{r}', E') = -\frac{\pi e^{i\sqrt{E'}\rho}}{\rho(2\pi)^{d-1}}} \tag{A.37}$$

Le seul cas physiquement acceptable pour un gaz d'électrons libres est celui où E' est positive, car les électrons ont uniquement une énergie cinétique. Dans ce cas, $\sqrt{E'}$ est réel et positif, ce pôle est alors placé sur le contour d'intégration et G'_0 n'est plus définie, on doit utiliser les

prolongements introduits en A.2.1.2. : $G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', E') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} G_0(\vec{r}, \vec{r}', E' \pm i\varepsilon)$, d'où l'expression de

G_0^{\pm} quand E' est positive :

$$\boxed{G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', E') = -\frac{\pi e^{\pm i\sqrt{E'}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{(2\pi)^{d-1}|\vec{r}-\vec{r}'|}} \quad (\text{A.38})$$

Dans le cas du gaz d'électrons libres à trois dimensions, $d = 3$ et la formule A.38 devient :

$$G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}', E') = -\frac{e^{\pm i\sqrt{E'}|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{A.39})$$

Seuls les éléments de la diagonale dans la représentation de l'opérateur de Green sur la base continue $\{|\vec{r}\rangle\}$ nous sont utiles, ainsi lorsque \vec{r} tend vers \vec{r}' , on obtient :

$$G_0^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}, E') = -\frac{1}{4\pi} \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{e^{\pm i\sqrt{E'}\rho}}{\rho} \quad (\text{A.40})$$

A partir de l'équation A.31, on déduit une expression de $\rho_0'(\vec{r}, E')$:

$$\rho_0'(\vec{r}, E') = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{\rho} \left(\frac{e^{i\sqrt{E'}\rho} - e^{-i\sqrt{E'}\rho}}{2i} \right) = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1}{4\pi^2} \frac{\sin(\rho\sqrt{E'})}{\rho} \quad (\text{A.41})$$

Soit :

$$\rho_0'(\vec{r}, E') = \frac{\sqrt{E'}}{4\pi^2} \quad (\text{A.42})$$

En remplaçant E' par son expression en fonction de E et ρ_0' par son expression en fonction de ρ_0 , on obtient l'expression classique de la densité volumique d'états électroniques d'un gaz d'électrons libres à trois dimensions :

$$\boxed{\rho_0^{3D}(\vec{r}, E) = \theta(E) \frac{m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}} \quad (\text{A.43})$$

Avec $\theta(E)$ la fonction marche de Heaviside : $\theta(E) = 0$ si $E < 0$ et 1 si $E > 0$.

A.4.2.3. Gaz d'électrons libres à deux dimensions (2D).

La méthode de résolution est strictement la même qu'au paragraphe précédent, nous indiquerons uniquement le résultat :

$$\rho_0^{2D}(\vec{r}, E) = \theta(E) \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{A.44}$$

On constate que ρ_0^{2D} est une constante pour $E > 0$.

A.4.2.4. Gaz d'électrons libres à une dimension (1D).

Dans ce cas densité volumique d'états électroniques est donnée par :

$$\rho_0^{1D}(\vec{r}, E) = \theta(E) \frac{m^{1/2}}{\sqrt{2}\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}} \tag{A.45}$$

A.4.2.5. Résumé et représentation graphique.

Nous résumons dans un tableau les expressions des densités volumiques d'états électroniques du gaz d'électrons libres (tableau A.1) et en proposons une représentation graphique (figure A.2).

Dimension	1-D (d = 1)	2-D (d = 2)	3-D (d = 3)
Densité volumique d'états électroniques	$\frac{1}{\pi\hbar} \theta(E) \sqrt{\frac{m}{2E}}$	$\theta(E) \frac{m}{2\pi\hbar^2}$	$\frac{1}{\pi^2\sqrt{2}} \left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \theta(E) \sqrt{E}$

Tableau A.1 : Récapitulatif des expressions de la densité volumique d'états électroniques dans le cas du gaz d'électrons libres, selon la dimensionnalité d du système.

L'expression de la densité volumique d'états électroniques pour le gaz d'électrons libres à une dimension est particulièrement importante. En Effet, dans le cas des nanotubes graphitiques, pour lesquels les électrons peuvent être vus comme un système 1-D confiné, on retrouve la dépendance en $E^{-1/2}$ de la densité d'états.

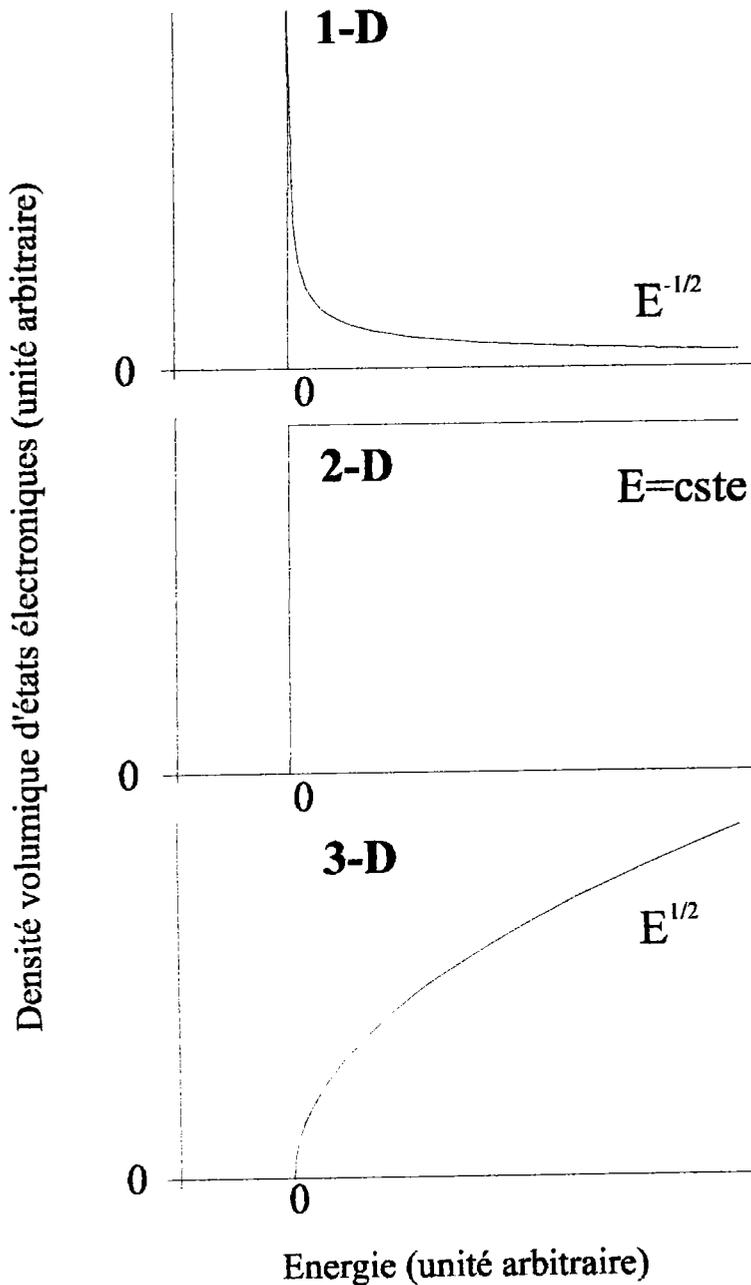


Figure A.2 : De haut en bas, densités volumiques d'états électroniques du gaz d'électrons libres; à une dimension (1-D), à deux dimensions (2-D) et à trois dimensions (3-D), en fonction de l'énergie.

A.5. Electrons dans un Cristal et Approximation des Liaisons Fortes (T.B.).

A.5.1. Réseau cristallin. Hamiltonien Mono-électronique.

L'équation de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$, décrivant le système constitué par les électrons d'un corps solide, en interaction mutuelle et en interaction avec les ions du réseau, ne peut pas être résolue de manière générale. En appliquant différentes simplifications, elle peut être réduite à un ensemble d'équations se rapportant à un système d'électrons dont le mouvement est découplé de

celui des ions, qu'on peut en première hypothèse supposer immobiles (approximation adiabatique de Born-Oppenheimer).

L'introduction d'un champ de type self-consistent (approximation de Hartree, Hartree-Fock) permet de considérer l'électron comme une particule indépendante, caractérisée par un opérateur énergie cinétique : $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ et un opérateur énergie potentielle $\hat{U}(\vec{r})$. L'Hamiltonien mono-électronique pour le cristal s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{U}(\vec{r}) \quad (\text{A.46})$$

Le corps cristallin parfait est un arrangement régulier de motifs (atomes, ions...). On peut passer d'un noeud du cristal à un autre par une translation de vecteur $\vec{t} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}$, où les \vec{a}_{α} sont les vecteurs de base du réseau et les n_{α} des nombres entiers.

L'énergie potentielle $\hat{U}(\vec{r})$ possède la périodicité du réseau cristallin, ce qui entraîne des conséquences fondamentales sur les propriétés électroniques du corps cristallin (structure de bandes,...).

A.5.2. Opérateur de Translation. Fonction d'onde Electronique de Bloch.

Définissant l'opérateur $\hat{t}(\vec{t})$ qui translate tout point de l'espace direct d'un vecteur $\vec{t} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \vec{a}_{\alpha}$, on montre [Kireev 1975] que les opérateurs \hat{T} et $\hat{U}(\vec{r})$ commutent avec $\hat{t}(\vec{t})$ et par conséquent, l'Hamiltonien A.46 aussi : $[\hat{H}, \hat{t}(\vec{t})] = \hat{0}$.

L'opérateur Hamiltonien mono-électronique a ainsi un jeu complet de fonctions propres communes à l'opérateur translation, on les appelle « ondes de Bloch ».

Le théorème de Bloch établit que ces fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger relative à un électron se déplaçant dans un champ $\hat{U}(\vec{r})$ périodique, sont de la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.47})$$

Avec $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ une fonction modulante de même période que $\hat{U}(\vec{r})$. Le terme $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ représente une onde plane se propageant selon le vecteur d'onde \vec{k} .

A.5.3. Fonctions d'Onde dans l'Approximation des Liaisons Fortes.

A.5.3.1. Méthode des liaisons fortes.

Dans l'approximation des liaisons fortes, on considère l'électron comme quasi lié à l'atome du réseau cristallin. L'Hamiltonien mono-électronique peut se décomposer en deux parties. La première est l'approximation d'ordre zéro : $\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}_a(\vec{r})$ qui est l'Hamiltonien de l'électron lié à un atome isolé, $\hat{V}_a(\vec{r})$ étant le potentiel atomique. La deuxième partie est l'opérateur perturbation $\Delta\hat{U}(\vec{r})$ qui représente l'énergie d'interaction des atomes ainsi que l'énergie de l'électron dans le champ de tous les autres noyaux atomiques. En comparant les écritures de \hat{H} sous la forme : $\hat{H} = \hat{H}_a + \Delta\hat{U}$ et sous la forme : $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{U}$, on déduit l'expression de la perturbation : $\Delta\hat{U} = \hat{U} - \hat{V}_a$. $\hat{U}(\vec{r})$ étant inconnue en général la perturbation est obtenue à partir de données expérimentales.

On cherche les fonctions d'onde mono-électroniques $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ de l'opérateur Hamiltonien \hat{H} du cristal, sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de type atomique : $\phi(\vec{r} - \vec{R}_i)$, satisfaisant à la périodicité du cristal :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \sum_i A_{\vec{k},i} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.48})$$

\vec{R}_i représente le vecteur position d'un atome i du réseau. Les orbitales de type atomique sont localisées au voisinage immédiat du noeud \vec{R}_i et s'atténuent rapidement lorsqu'on s'en éloigne. La somme est étendue aux N atomes du cristal.

A.5.3.2. Forme des fonctions d'onde.

Le théorème de Bloch impose la forme des coefficients $A_{\vec{k},i}$ de A.48 :

$$A_{\vec{k},i} = C e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \quad (\text{A.49})$$

La condition de normalisation de la fonction d'onde sur tous les sites atomiques \vec{R}_i du cristal permet de déduire la valeur de la constante C :

$$\langle \vec{k} | \vec{k} \rangle = \int_{\Omega} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3r = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^N C^2 = 1 \quad (\text{A.50})$$

Soit encore : $C = \frac{1}{\sqrt{N}}$.

Une fonction d'onde de Bloch convenable a donc la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \phi(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{A.51})$$

Nous noterons de manière abrégée cette fonction d'onde cristalline :

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} |i\rangle \quad (\text{A.52})$$

A.5.4. Hamiltonien de Liaisons Fortes.

On introduit [Economou 1990] l'Hamiltonien dit de liaisons fortes qui a la forme :

$$\hat{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} \langle j| \quad (\text{A.53})$$

Où chaque état $|i\rangle$ est une orbitale de type atomique, introduite en A.48, ε_i est appelée énergie de site, elle sera supposée la même pour chaque site : $\forall i, \varepsilon_i = \varepsilon_0$. V_{ij} est un paramètre de transfert qui caractérise l'interaction entre les orbitales $|j\rangle$ des différents sites voisins de l'atome i et l'orbitale $|i\rangle$.

On peut réunir l'ensemble des résultats précédents dans l'équation de Schrödinger vérifiée par l'électron dans le cristal (équation aux valeurs propres de \hat{H}) :

$$\hat{H} |\vec{k}\rangle = E(\vec{k}) |\vec{k}\rangle \quad (\text{A.54})$$

A.5.5. Valeurs Propres de l'Hamiltonien de Liaisons Fortes.

Pour un Hamiltonien donné et son jeu de fonctions propres $\{|\vec{k}\rangle\}$, la connaissance des valeurs propres $E(\vec{k})$ par résolution de l'équation A.54 conduit à la structure de bandes électroniques du cristal.

En remplaçant \hat{H} et $|\vec{k}\rangle$ par leurs expressions respectives A.53 et A.52 dans l'équation de Schrödinger A.54, on obtient, pour un réseau simple ne comportant qu'un seul type de sites :

$$\begin{aligned} \hat{H}|\vec{k}\rangle &= \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i|\vec{k}\rangle + \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} \langle j|\vec{k}\rangle \\ &= \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i|\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_p} |p\rangle + \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} \langle j|\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_p} |p\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \varepsilon_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,j} |i\rangle V_{ij} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

On a supposé, pour simplifier les calculs, sans nuire à la généralité de l'étude, que les orbitales atomiques correspondant à des sites atomiques distincts sont orthonormées : on néglige le recouvrement $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$. Puisque Le membre de gauche de l'équation précédente vérifie l'égalité suivante :

$$\hat{H} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle \right) = E(\vec{k}) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle \right) \quad (\text{A.56})$$

on obtient en reportant le deuxième membre de A.56 dans la dernière équation de A.55 :

$$\boxed{\left(E(\vec{k}) - \varepsilon_i \right) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} |i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \left(\sum_j V_{ij} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \right) |i\rangle} \quad (\text{A.57})$$

Cette équation donne en fait N équations (somme sur i allant de 1 à N) identiques. Si on ne considère que celle qui est obtenue pour l'atome i placé arbitrairement à l'origine des coordonnées : $\vec{R}_i = \vec{0}$, on déduit de A.57 l'expression des valeurs propres pour un réseau cristallin ne comportant qu'un seul type de sites :

$$\boxed{E(\vec{k}) = \varepsilon_0 + \sum_j V_{0j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}} \quad (\text{A.58})$$

A.6. Méthode des Fonctions de Green et Approximation des Liaisons Fortes.

L'application du formalisme des fonctions de Green à un Hamiltonien dans l'approximation des liaisons fortes nécessite quelques adaptations. Nous revenons dans cette partie sur les définitions et les relations les plus importantes exposées en A.2 et A.3. Nous avons déjà déterminé, dans les paragraphes A.5.3 et A.5.5, les expressions des fonctions d'ondes et des valeurs propres de l'opérateur \hat{H} dans l'approximation des liaisons fortes, il nous reste maintenant à exprimer les fonctions de Green correspondantes, pour des réseaux cristallins simples.

A.6.1. Fonctions de Green.

Nous supposons dans ce paragraphe que le réseau cristallin n'est composé que d'un seul type de sites atomiques, c'est-à-dire que tous les noeuds du réseau peuvent être générés à partir d'un seul point origine et un vecteur de translation. Dans ce cas les valeurs propres $E(\vec{k})$ de \hat{H} sont calculées comme indiqué en A.5.5.

$\{|\vec{k}\rangle\}$ étant le jeu de fonctions propres de l'opérateur \hat{H} et $E(\vec{k})$ les valeurs propres associées, la définition A.11 de l'opérateur de Green devient :

$$\hat{G}(z) = \sum_{\vec{k}} \frac{|\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|}{(z - E(\vec{k}))} \quad (\text{A.59})$$

Les atomes sont répartis de manière discrète aux noeuds du réseau, donc il n'y a plus aucun intérêt à projeter cette égalité sur la base continue $\{|\vec{r}\rangle\}$. Ainsi on exprime la projection de l'opérateur de Green sur la base des orbitales atomiques $\{|i\rangle\}$, on obtient alors la fonction de Green qui « connecte » deux noeuds du réseau :

$$G(\vec{i}, \vec{m}, z) = \sum_{\vec{k}} \frac{\langle\vec{i}|\vec{k}\rangle\langle\vec{k}|\vec{m}\rangle}{(z - E(\vec{k}))} \quad (\text{A.60})$$

D'après les expressions des fonctions d'onde et des valeurs propres obtenues respectivement en A.52 et A.58, on obtient, en négligeant le recouvrement et en supposant que $\forall i \ \varepsilon_i = \varepsilon_0$:

$$G(\vec{l}, \vec{m}, z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)}}{\left(z - \left[\epsilon_0 + \sum_j V_{0j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \right] \right)} \quad (\text{A.61})$$

La somme discrète sur \vec{k} dans l'expression précédente peut être remplacée par une intégrale restreinte à la première zone de Brillouin [Economou 1990] :

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^d} \int_{1ZB} d^3k \quad (\text{A.62})$$

La définition A.61 de la fonction de Green du cristal peut être réécrite sous la forme :

$$G(\vec{l}, \vec{m}, z) = \frac{\Omega}{N(2\pi)^d} \int_{1ZB} \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_m)}}{\left(z - \left[\epsilon_0 + \sum_j V_{0j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \right] \right)} d^3k \quad (\text{A.63})$$

Ω étant le volume du cristal, Ω/N est le volume de la cellule directe élémentaire, que nous noterons $\Omega_0 = \Omega/N$.

A.6.2. Densité d'Etats Electroniques par Site : DOS.

A l'aide de la formule A.63, on peut exprimer les grandeurs physiques comme la densité énergétique d'états électroniques $N(E)$: (la trace est cette fois réalisée sur les états atomiques $|1\rangle$)

$$N(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\text{Tr}_{(1)} G^\pm(\vec{l}, \vec{l}, E) \right] \quad (\text{A.64})$$

et plus particulièrement la densité d'états électroniques par site, que nous appellerons **DOS** tout au long des développements :

$$\rho(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G^\pm(\vec{l}, \vec{l}, E) \right] \quad (\text{A.65})$$

B. Annexe : Calcul d'Intégrales par La Méthode des Résidus.

B.1 Introduction.

Le calcul de la densité des états électroniques par la méthode des fonctions de Green fait intervenir des intégrales qui se mettent sous la forme d'un quotient de fonctions trigonométriques:

$$\int \frac{1}{P(\cos\theta, \sin\theta)} d\theta. \text{ Ces intégrales se prêtent bien à une résolution par la méthode des résidus.}$$

Nous exposons dans cette annexe le calcul des intégrales qui interviennent dans les différents chapitre du document.

B.2 Méthode des Résidus.

Rappelons quelques éléments simples de la méthode des résidus, le théorème des résidus en est le principal outil:

Théorème des Résidus: Soit $f(z)$ une fonction uniforme et holomorphe, à l'intérieur d'un contour fermé simple C et sur ce contour, sauf en un nombre fini de singularités s_i , intérieures au contour C et pour lesquelles les résidus de $f(z)$ sont res_i . Le théorème des résidus indique que:

$$\oint_C f(z) dz = 2\pi i \sum_i \text{res}_i \quad (\text{B.1})$$

Les résidus de la fonction $f(z)$ seront calculés en utilisant la formule suivante qui donne le résidu res_i associé au pôle $z = s_i$ d'ordre k :

$$\text{res}_i = \lim_{z \rightarrow s_i} \frac{1}{(k-1)!} \frac{d^{k-1}}{dz^{k-1}} \left\{ (z - s_i)^k f(z) \right\} \quad (\text{B.2})$$

B.3 Calcul de $I_1 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k} dk$.

A partir de $\frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k} = \frac{1/2}{z - 4t_0 \cos k} + \frac{1/2}{z + 4t_0 \cos k}$, on peut exprimer I_1 sous la forme

d'une somme de intégrales : $I_1 = I_{11} + I_{12}$.

Calculons I_{11} par la méthode des résidus. On pose le changement de variable $w = e^{ik}$ et $dw = ie^{ik} dk = iw dk$ et on intègre sur un contour fermé circulaire de rayon unité. De $\cos k = (e^{ik} + e^{-ik})/2$ on déduit l'expression de I_{11} :

$$2I_{11} = \frac{1}{2i} \left\{ \oint_C \frac{1}{w \left(z - 2t_0 \left(\frac{w + w^{-1}}{2} \right) \right)} dw \right\}, \text{ qu'on peut écrire:}$$

$$\begin{aligned} 2I_{11} &= -i \left\{ \oint_C \frac{1}{2wz - 2t_0 w^2 - 2t_0} dw \right\} \\ &= \frac{i}{2t_0} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2w \frac{z}{2t_0} + 1} dw \right\} \end{aligned}$$

Posons la définition $x = \frac{z}{2t_0}$, on obtient ainsi :

$$2I_{11} = \frac{i}{2t_0} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2wx + 1} dw \right\}$$

A priori, x est un nombre complexe, et l'intégrale précédente peut être résolue sans problème de convergence, lorsque x n'appartient pas à la droite réelle, c'est à dire quand z n'est pas une valeur propre de l'opérateur Hamiltonien. Dans le cas contraire, il faut, comme indiqué en annexe A, prolonger I_{11} .

La fonction $f(w) = 1/(w^2 - 2wx + 1)$ possède deux pôles d'ordre 1, w_1 et w_2 tels que:

$$\begin{cases} w_1 = x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

avec $\sqrt{x^2 - 1}$ un nombre complexe dont la partie imaginaire a le signe de la partie imaginaire de x . On vérifie facilement que $|w_1| < 1$, et par conséquent seul le pôle w_1 est à l'intérieur du cercle unité. La formule **B.2.** nous permet de calculer le résidu res_1 correspondant à w_1 :

$$\text{res}_1 = \lim_{w \rightarrow w_1} \left\{ \frac{(w - w_1)}{w^2 - 2xw + 1} \right\} = \frac{1}{w_1 - w_2} \quad (\text{B.3})$$

Le théorème des résidus permet d'exprimer I_{11} sous la forme:

$$2I_{11} = 2\pi i \text{res}_1 \frac{i}{2t_0} = -\frac{\pi}{t_0} \frac{1}{w_1 - w_2}$$

Soit finalement:

$$I_{11} = \frac{\pi}{4t_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}.$$

Un développement similaire permet de trouver l'expression de I_{12} , pour laquelle la fonction $g(w)$ a pour expression $g(w) = 1/(w^2 + 2wx + 1)$, dont les pôles sont:

$$\begin{cases} w_1 = -x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = -x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

On vérifie facilement cette fois que $|w_2| < 1$, et par conséquent seul le pôle w_2 est à l'intérieur du cercle unité. On obtient la même expression que dans le cas de I_{11} :

$$I_{12} = \frac{\pi}{4t_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}$$

L'intégrale I_1 s'écrit ainsi:

$$\boxed{I_1 = \frac{\pi}{2t_0} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}} \quad (\text{B.4})$$

Pour x réel et tel que $-1 \leq x \leq 1$, c'est à dire $-2t_0 \leq E \leq 2t_0$, I_1 doit être prolongé et s'écrit:

$$I_1^\pm(E, \varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{2it_0} \frac{\pm 1}{\sqrt{1 - (E \pm i\varepsilon)^2 / 4t_0^2}} \quad (\text{B.5})$$

La densité des états électroniques s'exprime en fonction du prolongement (B.5.) sous la forme:

$$\rho_1(E) \propto \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} I_1^{0\pm}. \text{ Soit, pour } -2t_0 \leq E \leq 2t_0:$$

$$\begin{aligned} \rho_1(E) &\propto -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{2it_0} \frac{\pm 1}{\sqrt{1 - (E \pm i\varepsilon)^2 / 4t_0^2}} \right] \\ &\propto \frac{1}{2t_0 \sqrt{1 - E^2 / 4t_0^2}} \end{aligned}$$

L'expression de $\rho_1(E)$ peut s'écrire, pour toutes valeurs de E , et en introduisant la fonction marche de Heaviside $\theta(|E - 2t_0|) = 1$ si $-2t_0 \leq E \leq 2t_0$ et 0 sinon:

$$\boxed{\rho_1(E) \propto \frac{\theta(|E - 2t_0|)}{\sqrt{4t_0^2 - E^2}}} \quad (\text{B.6})$$

B.4 Calcul de $I_2 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k - 4t_1^2 \sin^2 k} dk$.

Comme au paragraphe précédent, I_2 peut s'intégrer par la méthode des résidus. Pour cela, réécrivons la fonction $f(k) = \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k - 4t_1^2 \sin^2 k}$ sous une forme se rapprochant de ce qui a été fait précédemment :

$$\begin{aligned} z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k - 4t_1^2 \sin^2 k &= z^2 - [4t_0^2 \cos^2 k + 4t_1^2 (1 - \cos^2 k)] \\ &= z^2 - 4t_1^2 - 4(t_0^2 - t_1^2) \cos^2 k \end{aligned}$$

En supposant $t_0 > t_1$, on posera les définitions suivantes : $\alpha = \sqrt{t_0^2 - t_1^2}$, un nombre réel positif, et $z^2 = z^2 - 4t_1^2$, un nombre complexe. L'intégrale I_2 se ramène dans ces conditions, à une intégrale de la forme :

$$I_2 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z'^2 - 4\alpha^2 \cos^2 k} dk \quad (\text{B.7})$$

La résolution de cette intégrale se rapproche beaucoup de celle de I_1 .

A partir de : $\frac{z}{z'^2 - 4\alpha^2 \cos^2 k} = \frac{z}{z'} \left(\frac{1/2}{z' - 4\alpha \cos k} + \frac{1/2}{z' + 4\alpha \cos k} \right)$, on peut exprimer I_2 sous la

forme d'une somme de deux intégrales : $I_2 = I_{21} + I_{22}$.

Calculons I_{21} par la méthode des résidus. On pose le changement de variable $w = e^{ik}$ et $dw = i e^{ik} dk = iw dk$ et on intègre sur un contour fermé circulaire de rayon unité. De l'expression $\cos k = (e^{ik} + e^{-ik})/2$ on déduit :

$$2I_{21} = \frac{1}{2i} \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w \left(z' - 2\alpha \left(\frac{w + w^{-1}}{2} \right) \right)} dw \right\}, \text{ soit encore :}$$

$$\begin{aligned} 2I_{21} &= -i \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{2wz' - 2\alpha w^2 - 2\alpha} dw \right\} \\ &= \frac{i}{2\alpha} \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2w \frac{z'}{2\alpha} + 1} dw \right\} \end{aligned}$$

Posons la définition $x = \frac{z'}{2\alpha}$, on obtient ainsi :

$$2I_{21} = \frac{i}{2\alpha} \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2wx + 1} dw \right\}$$

A priori, x est un nombre complexe, et l'intégrale précédente peut être résolue sans problème de convergence, lorsque x n'appartient pas à la droite réelle, c'est à dire quand z n'est pas une valeur propre de l'opérateur Hamiltonien. Dans le cas contraire, il faut, comme indiqué en annexe A, prolonger I_{21} .

La fonction $f(w) = 1/(w^2 - 2wx + 1)$ possède deux pôles d'ordre 1, w_1 et w_2 tels que:

$$\begin{cases} w_1 = x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

avec $\sqrt{x^2 - 1}$ un nombre complexe dont la partie imaginaire a le signe de la partie imaginaire de x . On vérifie facilement que $|w_1| < 1$, et par conséquent seul le pôle w_1 est à l'intérieur du cercle unité. La formule B.2. nous permet de calculer le résidu res_1 correspondant à w_1 :

$$\text{res}_1 = \lim_{w \rightarrow w_1} \left\{ \frac{(w - w_1)}{w^2 - 2xw + 1} \right\} = \frac{1}{w_1 - w_2} \quad (\text{B.8})$$

Le théorème des résidus nous permet d'exprimer I_{21} sous la forme:

$$2I_{21} = 2\pi i \frac{z}{z} \frac{i}{2\alpha} \text{res}_1 = -\frac{\pi z}{\alpha z} \frac{1}{w_1 - w_2}$$

Soit finalement:

$$I_{21} = \frac{\pi z}{4\alpha z} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}$$

Un développement similaire permet de trouver l'expression de I_{22} , pour laquelle la fonction $g(w)$ a pour expression $g(w) = 1/(w^2 + 2wx + 1)$, et dont les pôles sont:

$$\begin{cases} w_1 = -x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = -x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

On vérifie facilement cette fois que $|w_2| < 1$, et par conséquent seul le pôle w_2 est à l'intérieur du cercle unité. On obtient la même expression que pour I_{21} :

$$I_{22} = \frac{\pi z}{4\alpha z} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}$$

L'intégrale I_2 s'écrit ainsi:

$$I_2 = \frac{\pi z}{2\alpha z' \sqrt{x^2 - 1}} \quad (\text{B.9})$$

Pour x réel et tel que $0 \leq x^2 \leq 1$, d'après les définitions de z' , x et α , on obtient les valeurs possibles de l'énergie E : $0 \leq E^2 - 4t_1^2 \leq 4\alpha^2$, ce qui entraîne $4t_1^2 \leq E^2 \leq 4\alpha^2 + 4t_1^2$ soit finalement :

$$2t_1 \leq |E| \leq 2t_0 \quad (\text{B.10})$$

Pour cette gamme de valeurs de l'énergie, I_2 doit être prolongée et prend la forme :

$$I_2^\pm(E, \varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{2i\alpha} \frac{(E \pm i\varepsilon)}{\sqrt{(E \pm i\varepsilon)^2 - 4t_1^2}} \times \frac{\pm 1}{\sqrt{1 - (E \pm i\varepsilon)^2 / 4\alpha^2}} \quad (\text{B.11})$$

La densité des états électroniques s'exprime en fonction du prolongement (B.11.) sous la forme:

$$\rho_2(E) \propto \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} I_2^\pm. \text{ Soit, pour } 2t_1 \leq |E| \leq 2t_0 :$$

$$\begin{aligned} \rho_2(E) &\propto -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{2i\alpha} \frac{(E \pm i\varepsilon)}{\sqrt{(E \pm i\varepsilon)^2 - 4t_1^2}} \times \frac{\pm 1}{\sqrt{1 - (E \pm i\varepsilon)^2 / 4\alpha^2}} \right] \\ &\propto \frac{1}{2\alpha} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - 4t_1^2}} \times \frac{1}{\sqrt{1 - E^2 / 4\alpha^2}} \end{aligned}$$

En introduisant la définition de la fonction marche inverse de Heaviside de la manière suivante :

$$\theta_{\text{inv}}(E, 2t_0) = \begin{cases} 1 & \text{si } |E| \leq 2t_0 \\ 0 & \text{autrement} \end{cases} \quad (\text{B.12})$$

On peut donner une forme analytique de $\rho_2(E)$ pour toute valeur de E :

$$\rho_2(E) \propto \frac{1}{2\alpha} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - 4t_1^2}} \times \frac{\theta(E, 2t_1) \times \theta_{\text{inv}}(E, 2t_0)}{\sqrt{1 - E^2 / 4\alpha^2}} \quad (\text{B.13})$$

B.5 Calcul de $I_3 = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk$.

Le calcul de l'intégrale I_3 par la méthode des résidus est très proche du calcul des intégrales précédentes. On pose tout d'abord la définition : $\alpha(m) = \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right)$ et le changement de variable

$k' = k/2$. I_3 s'écrit alors :

$$I_3 = 2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 (1 + 4\alpha^2(m) + 4\alpha(m)\cos(k))} dk$$

Réécrivons la fonction $f(k) = \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 (1 + 4\alpha^2(m) + 4\alpha(m)\cos(k))}$ sous la forme :

$$\begin{aligned} f(k) &= \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4\alpha^2(m) + 4\alpha(m) \left(2 \cos^2 \frac{k}{2} - 1 \right) \right)} \\ &= \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 (1 + 4\alpha^2(m) - 4\alpha(m)) - 8\alpha_0^2 \alpha(m) \cos^2 \frac{k}{2}} \\ &= \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 (1 - 2\alpha(m))^2 - 8\alpha_0^2 \alpha(m) \cos^2 \frac{k}{2}} \end{aligned}$$

On pose les définitions suivantes : $z^2 = z^2 - \alpha_0^2 (1 - 2\alpha(m))^2$ et $\beta^2(m) = 8\alpha_0^2 \alpha(m)$ deux nombres complexes. La fonction $f(k)$ se met sous la forme :

$$f(k) = \frac{z}{z^2 - \beta^2(m) \cos^2 \frac{k}{2}}$$

A partir de : $f(k) = \frac{z}{z'} \left(\frac{1/2}{z' - \beta(m) \cos \frac{k}{2}} + \frac{1/2}{z' + \beta(m) \cos \frac{k}{2}} \right)$, on peut exprimer I_3 sous la forme

d'une somme de deux intégrales : $I_3 = I_{31} + I_{32}$.

Calculons I_{31} par la méthode des résidus. On pose le changement de variable $w = e^{ik}$, d'où $dw = ie^{ik} dk = iw dk$ et on intègre sur un contour fermé circulaire de rayon unité. De l'expression $\cos k = (e^{ik} + e^{-ik})/2$ on déduit :

$$4I_{31} = \frac{2z}{2i z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w \left(z' - \beta(m) \left(\frac{w + w^{-1}}{2} \right) \right)} dw \right\}, \text{ soit encore :}$$

$$\begin{aligned} 4I_{31} &= -i \frac{2z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{2wz' - \beta(m)w^2 - \beta(m)} dw \right\} \\ &= \frac{2i}{\beta(m)} \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2w \frac{z'}{\beta(m)} + 1} dw \right\} \end{aligned}$$

En posant la définition $x = \frac{z'}{\beta(m)}$, on obtient :

$$4I_{31} = \frac{2i}{\beta(m)} \frac{z}{z'} \left\{ \oint_C \frac{1}{w^2 - 2wx + 1} dw \right\}$$

Comme dans les cas précédents, x est a priori un nombre complexe, et l'intégrale I_{31} peut être résolue sans problème de convergence, lorsque z n'appartient pas à la droite réelle. Dans le cas contraire, il faut, comme indiqué en annexe A, prolonger I_{31} .

La fonction $f(w) = 1/(w^2 - 2wx + 1)$ possède deux pôles d'ordre 1, w_1 et w_2 tels que:

$$\begin{cases} w_1 = x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

avec $\sqrt{x^2 - 1}$ un nombre complexe dont la partie imaginaire a le signe de la partie imaginaire de x . On vérifie facilement que $|w_1| < 1$, et par conséquent seul le pôle w_1 est à l'intérieur du cercle unité. La formule B.2. nous permet de calculer le résidu res_1 correspondant à w_1 :

$$\text{res}_1 = \lim_{w \rightarrow w_1} \left\{ \frac{(w - w_1)}{w^2 - 2xw + 1} \right\} = \frac{1}{w_1 - w_2}$$

Le théorème des résidus nous permet d'exprimer I_{31} sous la forme:

$$4I_{31} = 2\pi i \frac{z}{z'} \frac{2i}{\beta(m)} \text{res}_1 = -\frac{4\pi}{\beta(m)} \frac{z}{z'} \frac{1}{w_1 - w_2}$$

Soit finalement:

$$I_{31} = \frac{\pi}{2\beta(m)} \frac{z}{z'} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}}$$

On obtient une expression tout à fait similaire pour I_{32} , d'où l'expression de I_3 :

$$I_3 = \frac{\pi}{\beta(m)} \frac{z}{z'} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}} \quad (\text{B.14})$$

Pour x réel et tel que $0 \leq x^2 \leq 1$, d'après les définitions de z' , x et $\beta(m)$, on obtient les valeurs possibles de l'énergie E :

$$0 \leq \frac{E^2 - \alpha_0^2(1 - 2\alpha(m))^2}{8\alpha_0^2\alpha(m)} \leq 1, \text{ ce qui entraîne :}$$

$$\alpha_0^2(1 - 2\alpha(m))^2 \leq E^2 \leq 8\alpha_0^2\alpha(m) + \alpha_0^2(1 - 2\alpha(m))^2$$

soit finalement, à condition que $\alpha(m)$ soit réel :

$$\alpha_0(1 - 2\alpha(m)) \leq |E| \leq \alpha_0(1 + 2\alpha(m)) \quad (\text{B.15})$$

Pour cette gamme de valeurs de l'énergie, I_3 doit être prolongée et prend la forme :

$$I_3^\pm(E, \varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{i\beta(m)} \frac{(E \pm i\varepsilon)}{\sqrt{(E \pm i\varepsilon)^2 - \alpha_0^2(1 - 2\alpha^2(m))}} \times \frac{\pm 1}{\sqrt{[(E \pm i\varepsilon)^2 - \alpha_0^2(1 - 2\alpha^2(m))]/\beta^2 - 1}} \quad (\text{B.16})$$

La densité des états électroniques s'exprime en fonction du prolongement (B.14) sous la forme:

$$\rho_3^{(m)}(E) \propto \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} I_3^\pm. \text{ Soit, pour : } \alpha_0(1 - 2\alpha(m)) \leq |E| \leq \alpha_0(1 + 2\alpha(m))$$

$$\rho_3^{(m)} \propto -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\pi}{i} \frac{(E \pm i\varepsilon)}{\sqrt{(E \pm i\varepsilon)^2 - \alpha_0^2(1-2\alpha(m))^2} \sqrt{(E \pm i\varepsilon)^2 - \alpha_0^2(1+2\alpha(m))^2}} \right]$$

$$\propto \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1-2\alpha(m))^2} \sqrt{\alpha_0^2(1+2\alpha(m))^2 - E^2}}$$

Avec la fonction de Heaviside inverse définie en (B.12), on peut écrire finalement :

$$\rho_3^{(m)}(E) \propto \frac{|E| \times \theta(|E|, |\alpha_0(1-2\alpha(m))|) \times \theta_{\text{inv}}(|E|, |\alpha_0(1+2\alpha(m))|)}{\sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1-2\alpha(m))^2} \sqrt{\alpha_0^2(1+2\alpha(m))^2 - E^2}} \quad (\text{B.17})$$

B.6 Calcul de $I_4 = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk$.

I_4 est la dernière intégrale que nous calculons par la méthode des résidus. Le schéma de résolution est encore similaire aux précédents et s'inspire du travail fait pour I_1 et I_2 .

Nous posons cette fois la définition : $\alpha(m) = \cos \left(\frac{m\pi}{N_x} \right)$ et le changement de variable $k' = k/2$.

I_4 s'écrit alors :

$$I_4 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2(1 + 4 \cos^2(k) + 4\alpha(m) \cos(k))} dk$$

Ecrivons la fonction $f(k) = \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2(1 + 4 \cos^2 k + 4\alpha(m) \cos k)}$ sous la forme :

$$f(k) = \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m) + (\alpha(m) + 2 \cos k)^2)}$$

$$= \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m)) - \alpha_0^2(\alpha(m) + 2 \cos k)^2}$$

On pose la définition suivante : $z'^2 = z^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m))$, $f(k)$ peut alors s'écrire :

$$f(k) = \frac{z}{(z' - \alpha_0(\alpha(m) + 2 \cos k)) \times (z' + \alpha_0(\alpha(m) + 2 \cos k))}.$$

A partir de : $f(k) = \frac{z}{z'} \left(\frac{1/2}{z' - \alpha_0(\alpha(m) + 2 \cos k)} + \frac{1/2}{z' + \alpha_0(\alpha(m) + 2 \cos k)} \right)$, on peut exprimer

I_4 sous la forme d'une somme de deux intégrales : $I_4 = I_{41} + I_{42}$.

Calculons I_{41} par la méthode des résidus. On pose le changement de variable $w = e^{ik}$, d'où $dw = i e^{ik} dk = i w dk$ et on intègre sur un contour fermé circulaire de rayon unité. De l'expression $\cos k = (e^{ik} + e^{-ik})/2$ on déduit :

$$2I_{41} = \frac{z}{2z'} \oint \frac{1}{i w} \frac{1}{z' - \alpha_0(\alpha(m) + (w + w^{-1}))} dw \text{ soit : en posant } x = \frac{z' - \alpha_0 \alpha(m)}{2\alpha_0}, \text{ on obtient :}$$

$$2I_{41} = i \frac{z}{2\alpha_0 z'} \oint \frac{1}{w^2 - 2xw + 1} dw$$

Comme dans les cas précédents, x est à priori un nombre complexe, et l'intégrale I_{41} peut être résolue sans problème de convergence, lorsque z n'appartient pas à la droite réelle. Dans le cas contraire, il faut, comme indiqué en annexe A, prolonger I_{41} .

La fonction $f(w) = 1/(w^2 - 2wx + 1)$ possède deux pôles d'ordre 1, w_1 et w_2 tels que :

$$\begin{cases} w_1 = x - \sqrt{x^2 - 1} \\ w_2 = x + \sqrt{x^2 - 1} \end{cases}$$

avec $\sqrt{x^2 - 1}$ un nombre complexe dont la partie imaginaire a le signe de la partie imaginaire de x .

La méthode de résolution est la même que précédemment, le théorème des résidus nous permet d'écrire :

$$2I_{41} = 2\pi i \frac{z}{z'} \frac{i}{2\alpha_0} \text{res}_1 = -\frac{\pi z}{\alpha_0 z'} \frac{1}{w_1 - w_2}$$

Soit finalement :

$$I_{41} = \frac{\pi z}{\alpha_0 z'} \frac{1}{2\sqrt{x^2 - 1}}$$

On obtient une expression tout à fait similaire pour I_{42} , d'où l'expression de I_4 :

$$I_4 = \frac{\pi z}{\alpha_0 z'} \frac{1}{\sqrt{x^2 - 1}} \quad (\text{B.18})$$

Pour x réel et tel que $0 \leq x^2 \leq 1$, d'après les définitions de z' , et x , on obtient les valeurs possibles de l'énergie E : $0 \leq (z' - \alpha_0 \alpha(m))^2 \leq 4\alpha_0^2$. Soit encore :

$$0 \leq z^2 \leq (\alpha_0(\alpha(m) + 2))^2,$$

$0 \leq E^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m)) \leq (\alpha_0(\alpha(m) + 2))^2$ On en déduit finalement les valeurs positives autorisées de l'énergie :

$$\alpha_0 \sqrt{|1 - \alpha(m)|} \leq E \leq \alpha_0 \sqrt{|5 + 4\alpha(m)|} \quad (\text{B.19})$$

Pour cette gamme de valeurs de l'énergie, I_4 doit être prolongée. Avec la fonction de Heaviside inverse définie en (B.12), on peut écrire finalement une expression analytique relativement compliquée de la densité des états électroniques partielle pour toute valeur de E :

$$\rho_4^{(m)}(E) \propto \frac{|E| \times \theta(|E|, E_0(m)) \times \theta_{\text{inv}}(|E|, E_2(m))}{g_1(E, m) \times g_2(E, m)} \quad (\text{B.20})$$

Avec les définitions des fonctions suivantes :

$$\begin{cases} g_1(E, m) = \sqrt{E^2 - \alpha_0^2(1 - \alpha^2(m))} \\ g_2(E, m) = \sqrt{[g_1(E, m) - \alpha_0(\alpha(m) - 2)] \times [\alpha_0(\alpha(m) + 2) - g_1(E, m)]} \end{cases} \quad (\text{B.21})$$

et des niveaux d'énergies discrets :

$$\begin{cases} E_0(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{|1 - \alpha^2(m)|} \\ E_1(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{|5 - 4\alpha(m)|} \\ E_2(m) = \pm \alpha_0 \sqrt{|5 + 4\alpha(m)|} \end{cases}$$

Seuls les niveaux d'énergie discrets E_0 et E_2 apparaissent dans le DOS et provoquent des singularités.

C. Annexe : Eléments de Théorie de l'Elasticité des Cristaux.

C.1 Introduction.

Lorsqu'un corps est soumis à des contraintes, il se déforme. Cette déformation entraîne une modification des coordonnées de ses différents points constitutifs. On utilise, pour décrire ces variations, un tenseur symétrique d'ordre deux appelé tenseur des déformations que nous noterons : $\{\mathbf{u}_{ik}\}$.

Lorsque le corps solide est soumis à des déformations, il apparaît des contraintes internes, qui tendent à ramener le corps à l'état d'équilibre non déformé. Ces contraintes peuvent aussi être décrites par un tenseur symétrique d'ordre deux ; le tenseur des contraintes que nous noterons $\{\sigma_{ik}\}$.

Il existe une relation bien définie entre les contraintes et les déformations, puisqu'il est naturel de penser que lorsque les déformations augmentent, les contraintes doivent augmenter avec elles. Tant qu'on se place dans le domaine d'élasticité et de non rupture du matériau, la relation entre les deux tenseurs précédemment introduits est linéaire, conformément à la loi de Hooke. Le lien entre ces deux tenseurs d'ordre deux est donné par deux tenseurs d'ordre 4 ; le tenseur des constantes d'élasticité : $\{\mathbf{C}_{ik}^{jl}\}$ et son tenseur inverse : $\{\mathbf{S}_{ik}^{jl}\}$.

Nous proposons dans cette annexe, de rappeler les quelques notions concernant les grandeurs que nous venons de définir et qui sont indispensables à nos développements.

C.2 Tenseurs des Déformations et des Contraintes.

C.2.1 Tenseur des Déformations (« Strain »).

La déformation d'un cristal entraîne une modification de la position de ses différents points. Si avant la déformation, un de ces points est caractérisé par un vecteur position \vec{r} , ce même point peut être caractérisé dans le corps déformé à l'équilibre par un vecteur position \vec{r}' . On appelle vecteur de déformation le champ de vecteurs $\vec{u}(\vec{r})$ défini par : $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}' - \vec{r}$.

La connaissance de ce champ de vecteurs en fonction des coordonnées des différents points du cristal caractérise complètement l'état du cristal déformé.

Si on désigne par $d\vec{l}$ le vecteur qui joint deux points M_1 et M_2 avant déformation et $d\vec{l}'$ le vecteur qui joint ces mêmes points lorsque le corps est déformé. On appellera x_i les coordonnées du point M et du_i les déplacements infinitésimaux selon chacun des trois axes. On peut écrire :

$$dl^2 = \sum_{i=1}^3 dx_i^2 \text{ et}$$

$$dl'^2 = \sum_{i=1}^3 dx_i'^2 = \sum_{i=1}^3 (dx_i + du_i)^2 = \sum_{i=1}^3 (dx_i^2 + 2dx_i du_i + du_i^2)$$

On a défini chaque composante du vecteur $d\vec{l}'$ par $dx_i' = dx_i + du_i$.

Les déplacements u_i dans la direction i sont à priori des fonctions des coordonnées x_i et par conséquent, les déplacements infinitésimaux du_i peuvent se mettre sous la forme :

$$du_i = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k$$

En négligeant les du_i^2 qui sont des infiniment petits d'ordre deux devant les dx_i - on a supposé s'être placé dans l'approximation des faibles déformations - on peut encore écrire :

$$dl'^2 = \sum_{i=1}^3 dx_i^2 + 2 \sum_{i=1}^3 dx_i du_i = dl^2 + 2 \sum_{i,k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k$$

On peut écrire dl'^2 sous une forme plus symétrique :

$$dl'^2 = dl^2 + \sum_{i,k=1}^3 \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k$$

On définit alors le tenseur des déformations $\{u_{ik}\}$ symétrique par construction, ayant 9 composantes définies par :

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \tag{C.1}$$

Connaissant les composantes du tenseur des déformations, on peut écrire dl' en fonction de dl sous la forme :

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \sum_{i,k=1}^3 u_{ik} dx_i dx_k \Rightarrow dl' = dl \sqrt{1 + 2 \sum_{i,k=1}^3 u_{ik} n_i n_k} \text{ avec } n_i \text{ les composantes du vecteur}$$

directeur de l'allongement. Les u_{ik} étant des grandeurs petites devant 1, on peut par conséquent faire un développement limité de dl' au premier ordre, d'où l'expression de l'allongement dl' dans la direction (n_1, n_2, n_3) :

$$dl' = dl \left(1 - \sum_{i,k=1}^3 u_{ik} n_i n_k \right)$$

C.2.2 Tenseur des Contraintes (« Stress »).

C.2.2.1 Définition du tenseur des contraintes.

La déformation du solide entraîne des contraintes intérieures au solide, qui peuvent elles aussi être décrites par un tenseur symétrique d'ordre deux appelé tenseur des contraintes $\{\sigma_{ik}\}$. La valeur de σ_{ik} représente la projection sur l'axe i de la force appliquée F_i à une surface unité perpendiculaire à l'axe k . On définit par conséquent le tenseur des contraintes en écrivant que :

$$F_{i,int} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \tag{C.2}$$

L'équilibre de tout élément de volume du corps est réalisé sous l'action des forces extérieures volumiques $\vec{F} = \sum_{i=1}^3 X_i \vec{e}_i$ (champ de pesanteur...) et des contraintes internes (C.2). L'équilibre entraîne l'équation fondamentale suivante :

$$\boxed{X_i + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = 0} \quad (C.3)$$

Tout élément de surface du cristal étant en équilibre sous l'action de deux forces surfaciques : les forces extérieures $d^2\vec{P} = \sum_{i=1}^3 P_i \vec{n}_i d^2S$ responsables de la déformation (force de pression ou force de cisaillement) et les forces internes qui résistent à la déformation, on montre [Landau (1967)] les conditions aux limites suivantes :

$$\boxed{P_i = \sum_{k=1}^3 \sigma_{ik} (\vec{n} \cdot \vec{e}_k)} \quad (C.4)$$

avec $i \in \{x, y, z\}$ et $k \in \{x, y, z\}$. On a représenté sur la figure C.1, les différentes composantes du tenseur des contraintes à la surface d'un élément de volume du corps.

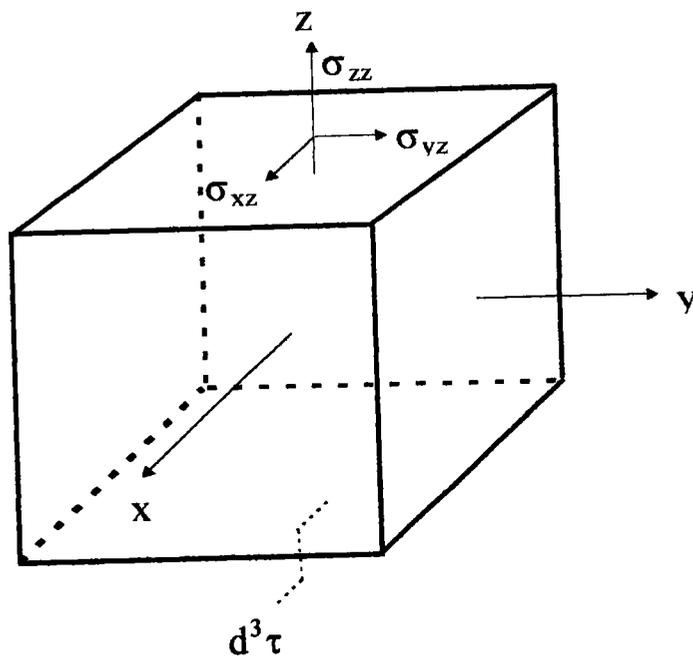


Figure C.1 : Composantes du tenseur des contraintes à la surface perpendiculaire à l'axe (Oz) d'un élément de volume $d^3\tau$ du corps en équilibre.

C.2.2.2 Cas particulier de la déformation unilatérale.

Dans le cas d'une déformation unilatérale du corps, le tenseur des contraintes peut se mettre sous une forme très simple. Supposons que cette déformation s'exerce selon l'axe Oz, s'agissant uniquement d'une traction ou d'une compression, la force qui s'exerce sur l'élément de surface perpendiculaire à (Oz) est uniquement parallèle à Oz et par conséquent $\sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0$. Le tenseur des contraintes prend une forme matricielle simple dans la base cartésienne de la figure (C-1) :

$$(\sigma) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pm\sigma \end{pmatrix}$$

Le signe « + » correspond à une traction et le signe « - » à une compression.

C.3 Tenseurs des Constantes d'Elasticité.

Dans la limite d'élasticité et de rupture du matériau, la loi de Hooke indique que la relation entre déformation et contrainte est linéaire et décrite par un tenseur d'ordre 4 - avec par conséquent $3^4 = 81$ composantes - appelé tenseur des constantes élastiques, tel que :

$$\sigma_{ik} = \sum_{l,m=1}^3 C_{iklm} u_{lm} \tag{C.5}$$

Le tenseur des constantes d'élasticité reliant entre eux deux tenseurs symétriques, il est par définition symétrique par rapport à ses indices pris deux à deux :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} = C_{klij}$$

La contrainte précédente limite le nombre maximal de composantes indépendantes du tenseur d'élasticité. Si on tient compte de plus de la symétrie du corps, ce nombre peut encore être significativement réduit. Le système hexagonal par exemple compte 5 constantes d'élasticité indépendantes. Un corps isotrope n'en compte plus que deux : le module de compression omnidirectionnelle et le module de cisaillement.

On peut aussi indiquer des relations et considérations de symétrie identiques pour le tenseur inverse :

$$u_{ik} = \sum_{l,m=1}^3 S_{iklm} \sigma_{lm}$$

C.4 Symétrie Hexagonale. Notation Matricielle.

C.4.1 Symétrie Hexagonale.

On montre que dans le cas de la symétrie hexagonale, il reste seulement 5 constantes d'élasticité indépendantes. Dans les axes cartésiens de la figure C.2, ces constantes sont : C_{xxxx} , C_{zzzz} , C_{xxyy} , C_{zyyz} et C_{xxzz} .

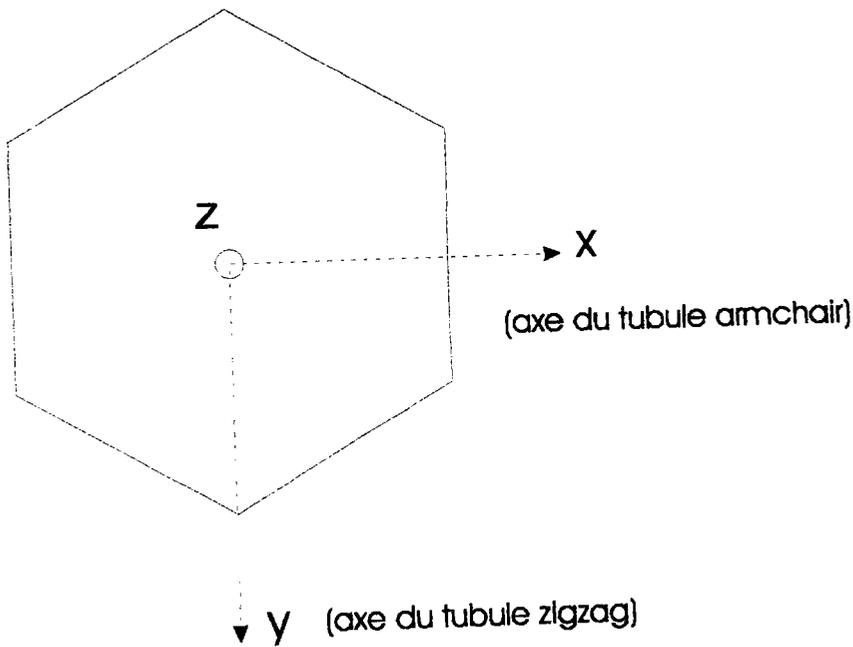


Figure C.2 : Symétrie hexagonale. L'axe Oz est choisi comme axe de rotation d'ordre 6 (C_6).

La symétrie du tenseur des constantes d'élasticité nous conduit à poser les notations condensées suivantes : $xx \rightarrow x$, $zz \rightarrow z$, $xxyy \rightarrow xy$, $xxzz \rightarrow xz$... Les cinq constantes élastiques s'écrivent maintenant : C_{xx} , C_{zz} , C_{xz} , C_{xy} et C_{zyyz} , expression qui ne peut pas encore être simplifiée.

C.4.2 Notation Matricielle.

Nous utilisons la notation matricielle de Nye [Nye J.F. (1985)] qui permet d'écrire les relations tensorielles sous une forme matricielle plus compréhensible. On est ainsi amené à poser les correspondances suivantes pour les indices étendus et réduits (tableau C.1):

11 ou xx	→	1
22 ou yy	→	2
33 ou zz	→	3
32,23 ou zy,yz	→	4
13,31 ou xz,zx	→	5
12,21 ou xy,yx	→	6

Tableau C.1 : correspondance entre les indices étendus et réduits.

On peut réécrire les constantes d'élasticité de la structure hexagonale en utilisant la correspondance précédente :

$$C_{xx} \Leftrightarrow C_{11} ; C_{zz} \Leftrightarrow C_{33} ; C_{xy} \Leftrightarrow C_{12} ; C_{xz} \Leftrightarrow C_{13} ; C_{yzyz} \Leftrightarrow C_{44}.$$

De même, les déformations u_{ij} peuvent être redéfinies dans le tableau C.2 par :

u_{xx} ou u_{11}	\Leftrightarrow	u_1
u_{yy} ou u_{22}	\Leftrightarrow	u_2
u_{zz} ou u_{33}	\Leftrightarrow	u_3
u_{zy}, u_{yz} ou u_{32}, u_{23}	\Leftrightarrow	$\frac{u_4}{2}$
u_{xz}, u_{zx} ou u_{13}, u_{31}	\Leftrightarrow	$\frac{u_5}{2}$
u_{xy}, u_{yx} ou u_{12}, u_{21}	\Leftrightarrow	$\frac{u_6}{2}$

Tableau C.2 : Définition des déformations réduites.

En utilisant les définitions précédentes, les tenseurs des contraintes et des déformations peuvent se mettre sous les formes matricielles suivantes :

$$(\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad (u) = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \\ u_6 \end{pmatrix}$$

La relation tensorielle (C.5) peut s'écrire maintenant dans le cas de la symétrie hexagonale :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \\ u_6 \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

Le coefficient C_{66} s'exprime en fonction de C_{11} et C_{12} sous la forme : $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$. La relation inverse de (C.6) nous sera plus utile, dans nos développements, nous l'indiquons aussi par conséquent :

$$\begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \\ u_5 \\ u_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (\text{C.7})$$

Les valeurs des différentes constantes élastiques sont indiquées dans le tableau C.3, d'après Kelly [Kelly B.T. (1981)] :

<i>Constante d'Elasticité</i>		<i>Constante Inverse</i>	
<i>(en GPa)</i>		<i>(en 10¹² Pa⁻¹)</i>	
C₁₁	1060 ± 20	S₁₁	0.98 ± 0.03
C₁₂	180 ± 20	S₁₂	-0.16 ± 0.06
C₁₃	15 ± 5	S₁₃	-0.33 ± 0.08
C₃₃	36.5 ± 1	S₃₃	27.5 ± 1.0
C₄₄	4.5 ± 0.5	S₄₄	240 ± 30

Tableau C.3 : Valeurs des constantes élastiques du graphite, d'après Kelly.

Les valeurs de C_{66} et $S_{66} = 2(S_{11}-S_{12})$ se calculent aisément, d'après le tableau C.3 on a : $C_{66} = 440\text{GPa}$ et $S_{66} = 2.27 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$. Les valeurs importantes de C_{11} et C_{12} reflètent le caractère très « rigide » des liaisons σ dans le plan de graphène, tandis que les faibles valeurs de C_{33} et C_{44} sont caractéristiques des faibles interactions entre plans de graphène.

C.5 Restrictions au Graphène. Traction et Compression Uniaxiales.

C.5.1 Restriction au Graphène.

Lorsqu'on ne considère qu'un plan (xOy) de graphène, le système n'a que deux dimensions. Si on impose aux contraintes d'être uniquement dans le plan du graphène, il ne peut y avoir par conséquent aucune déformation selon la direction (Oz) perpendiculaire au plan. On peut par conséquent éliminer toutes les composantes des tenseurs $\{u_{ij}\}$ et $\{\sigma_{ij}\}$ qui contiennent l'indice z ou 3. On peut restreindre les relations (C.6) et (C.7) au sous-espace qui contient les axes (Ox) et (Oy). Les relations matricielles restreintes au graphène deviennent par conséquent :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_6 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (C.8)$$

Pour toute déformation du graphène dans son plan, celui-ci se comporte comme un corps isotrope défini par deux constantes d'élasticité seulement : C_{11} et C_{12} .

C.5.2 Compression et Traction Uniaxiales.

C.5.2.1 Déformation uniaxiale selon l'axe (Ox).

Si on exerce une déformation uniaxiale (compression ou traction) selon l'axe (Ox) de la figure C.2, c'est-à-dire selon la direction parallèle à l'axe d'un tubule zigzag, le tenseur des contraintes restreint au graphène s'écrit, en notation matricielle :

$$(\sigma) = \begin{pmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ on peut en déduire le tenseur des déformations, également en notation matricielle :}$$

$$(u)_z = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 \\ 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sigma \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}\sigma \\ S_{12}\sigma \\ 0 \end{pmatrix} \quad (C.9)$$

On peut déduire de (C.9) les deux composantes cartésiennes pour une déformation uniaxiale selon l'axe des tubules zigzag :

$$\begin{cases} u_x^z = S_{11}\sigma \\ u_y^z = S_{12}\sigma \end{cases} \quad (C.10)$$

De (C.10) on peut déduire le déplacement de l'atome i selon (Ox) et (Oy). En effet les deux équations s'écrivent, avec $u(x,y)$ la composante du vecteur déplacement selon (Ox), $v(x,y)$ la composante selon (Oy), $u_1 = S_{11}\sigma$ et $u_2 = S_{12}\sigma$:

$$\begin{cases} \frac{\partial u(x,y)}{\partial x} = u_1 \\ \frac{\partial v(x,y)}{\partial y} = u_2 \end{cases}$$

On peut intégrer ces équations aux dérivées partielles en x et en y, on obtient :

$$\begin{cases} u(x,y) = u_1 x + f(y) \\ v(x,y) = u_2 y + g(x) \end{cases} \quad (C.11)$$

(C.9) montre que la déformation est telle que $u_{xy} = 0$, d'après la définition du tenseur des déformations ; ceci conduit à l'équation différentielle suivante :

$$u_{xy} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} = 0. \text{ On peut déduire, d'après le système (C.11), l'équation}$$

différentielle supplémentaire :

$$\frac{\partial f(y)}{\partial y} + \frac{\partial g(x)}{\partial x} = 0 \quad (\text{C.12})$$

Le premier terme de cette équation est une fonction de y uniquement et le deuxième de x uniquement, cette équation ne peut admettre de solution que si chacun de ces deux termes est une constante. On pose ainsi : $\frac{\partial g(x)}{\partial x} = C_1$ et $\frac{\partial f(y)}{\partial y} = C_2$. L'intégration de chacune de ces deux

équations conduit à :

$$\begin{cases} g(x) = C_1 x + C_{11} \\ f(y) = C_2 y + C_{22} \end{cases} \text{ avec } C_{11} \text{ et } C_{22} \text{ des constantes pures. D'autre part, la relation (C.12)}$$

entraîne : $C_2 = -C_1$. On peut maintenant proposer une expression des composantes des déplacements $u(x,y)$ et $v(x,y)$:

$$\begin{cases} u(x,y) = u_1 x + C_1 y + C_{11} \\ v(x,y) = u_2 y - C_1 x + C_{22} \end{cases} \quad (\text{C.13})$$

Les conditions aux limites nous permettent de déterminer les valeurs des quatre constantes du système (C.13).

Si les axes (Ox) et (Oy) sont choisis comme axe de symétrie du réseau hexagonal, alors en $x = y = 0$, il ne doit y avoir aucun déplacement, ce qui impose $C_{11} = C_{22} = 0$.

D'autre part, si on impose à la section du cylindre de rester la même tout le long du tubule - cela signifie qu'on néglige, dans le domaine des déformations que nous allons considérer, d'éventuelles dilatations ou contractions non uniformes selon le rayon du tubule - on a alors :

$v(x_{n-1}, y_i) = v(x_n, y_i)$, ce qui induit automatiquement que $C_1 = 0$. $C_1 = -C_2$ entraîne la nullité de C_2 .

Remarquons que la contrainte que nous imposons ne pose a priori pas de problème pratique à la compression uniaxiale, puisque dans ce cas on peut imaginer qu'il est possible de comprimer axialement le cylindre sans imposer aux extrémités du tubule d'être fixées. En revanche la

contrainte n'est pas réalisable exactement à la traction, puisque dans ce cas il faut à priori imaginer que les extrémités sont fixées au dispositif à l'origine de la contrainte. On peut tout de même supposer que l'approximation est correcte puisque S_{11} est six fois plus important que S_{12} , par conséquent les déformations radiales sont toujours beaucoup plus faibles que les déformations axiales.

Finalement, cette résolution peut être résumée sous la forme du système (C.14) :

$$\boxed{\begin{cases} u(x, y) = \Delta x_i = u_x x_i = S_{11} \sigma x_i \\ v(x, y) = \Delta y_i = u_y y_i = S_{12} \sigma y_i \end{cases}} \quad (\text{C.14})$$

Si lors de la déformation, la position de l'atome \bar{R}_A devient \bar{R}'_A , alors on peut écrire d'après (C.14) :

$$\begin{aligned} \bar{R}'_A &= \bar{R}_A + \Delta x_A \bar{e}_x + \Delta y_A \bar{e}_y \\ &= (x_A + \Delta x_A) \bar{e}_x + (y_A + \Delta y_A) \bar{e}_y \\ &= x_A (1 + S_{11} \sigma) \bar{e}_x + y_A (1 + S_{12} \sigma) \bar{e}_y \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

On peut résumer la dernière égalité de (C.15) sous une forme matricielle en écrivant :

$$\bar{R}'_A = \begin{pmatrix} 1 + S_{11} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 1 + S_{12} \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ 0 \end{pmatrix} \text{ soit encore :}$$

$$\boxed{\bar{R}'_A = (\underline{1} + \underline{\varepsilon}) \bar{R}_A} \quad (\text{C.16})$$

$\underline{1}$ représente la matrice unité (3x3) et $\underline{\varepsilon}$ la matrice associée à la restriction dans le plan (xOy) du tenseur des déformations :

$$\underline{\varepsilon}^{zz} = \begin{pmatrix} S_{11} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & S_{12} \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\bar{\mathbf{R}}'_A = \begin{pmatrix} 1+S_{12}\sigma & 0 & 0 \\ 0 & 1+S_{11}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ 0 \end{pmatrix} \text{ soit encore :}$$

$$\boxed{\bar{\mathbf{R}}'_A = (\underline{\mathbf{1}} + \underline{\boldsymbol{\varepsilon}}) \bar{\mathbf{R}}_A}$$

$\underline{\mathbf{1}}$ représente la matrice unité (3×3) et $\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}$ la matrice associée à la restriction dans le plan (xOy) du tenseur des déformations :

$$\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\text{AR}} = \begin{pmatrix} S_{12}\sigma & 0 & 0 \\ 0 & S_{11}\sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Conclusion Générale.

Les nanotubes constituent une forme stable du carbone particulièrement intéressante et prometteuse de part ses propriétés électroniques et mécaniques nouvelles dans la physique du carbone. Ces corps de basse dimensionnalité présentent, en fonction de leur diamètre et de leur chiralité, un caractère métallique (tubes vérifiant la condition de métallicité) ou semi-conducteur, qui diffèrent tous deux du caractère semi-conducteur à gap nul du graphite. Ces propriétés surprenantes trouvent une base théorique simple dans le "modèle graphène". Si une droite permise par la condition de périodicité à la circonférence du tube, passe par le coin K de la zone de Brillouin (2-D) du graphène, le corps est métallique, sinon il est semi-conducteur.

L'ouverture d'un gap au voisinage de l'énergie de Fermi, dont la valeur est "réglable" par la chiralité et le diamètre, promet des perspectives fructueuses dans le domaine d'une micro-électronique basée sur des transistors "tout carbone". On peut imaginer la fabrication de dispositifs comportant des arrangements réguliers de nanotubes de diamètres choisis, organisés à l'image des réseaux de fils quantiques du type HEMT ou UNIFET, présentant un transport balistique et des effets quantiques (interférences, conduction par effet tunnel...). Certaines études s'intéressent déjà aux propriétés électroniques d'associations de tubes concentriques, dont l'un est métallique et l'autre semi-conducteur.

Dans ce travail, nous avons établi une forme de potentiel, agissant comme une perturbation dans un Hamiltonien de liaisons fortes, qui permet de tenir compte de la modification des paramètres de transfert électronique sous l'effet de la courbure pour des structures graphitées déformées. Des méthodes de préparation de plus en plus raffinées permettant de synthétiser de nouvelles formes de carbone, - telles que des sphères concentriques ou des feuilles de graphène ondulées - notre modèle peut trouver, avec ces structures, un champ d'applications à explorer.

Nous avons ensuite utilisé la méthode des fonctions de Green pour calculer les propriétés électroniques des nanotubes zigzag et armchair, en intégrant les effets de la courbure. Nous avons proposé une expression analytique du DOS des tubes et souligné la grande analogie entre ces corps de basse dimensionnalité et le polyacétylène.

Nous avons montré que la prise en compte du défaut d'alignement des orbitales composant les liaisons σ à la surface du cylindre, était à l'origine d'une forme d'instabilité de Peierls dans le cas des tubules zigzag et ouvrait un gap non négligeable au voisinage de l'énergie de Fermi.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons abordé, dans l'approximation des liaisons fortes et par le formalisme des fonctions de Green, l'étude des propriétés électroniques des nanotubes soumis à des déformations uniaxiales. Nos résultats montrent d'une part que les tubules armchair restent métalliques dans toute la gamme des contraintes utilisées. Ce résultat s'interprète facilement à partir de la zone de Brillouin du graphène déformée. En effet, il y a toujours une droite permise par la condition de périodicité qui passe par le coin de la zone de Brillouin (2-D). D'autre part, nous obtenons un résultat nouveau tout à fait intéressant à propos des tubules zigzag. La contrainte exercée sur ces corps modifie significativement ses propriétés électroniques en déplaçant les niveaux d'énergie discrets du DOS - caractéristiques de la dimensionnalité quasi-(1D) - et en modifiant par conséquent le gap de ces semi-conducteurs. La sensibilité à la contrainte que nous avons calculée est représentative de ce qu'on peut obtenir dans le cas du diamant hexagonal ou du composé AsGa. Le résultat le plus surprenant est certainement le fait que cette sensibilité change de signe selon que le tube peut être représenté par $(3q+1,0)$ ou par $(3q-1,0)$. Ce comportement nouveau trouve aussi son explication dans la position de la droite permise la plus proche du coin de la zone de Brillouin du graphène. Nous avons calculé des pressions de transition semi-conducteur métal qui semblent raisonnables et réalisables d'un point de vue pratique. Ces résultats attendent par conséquent d'éventuelles validations ou invalidations expérimentales.

Nous pouvons imaginer plusieurs extensions possibles de notre travail dans le domaine des tubules. La réponse des tubules (n_1, n_2) à la déformation lorsque $n_1 \neq n_2$ et $n_2 \neq 0$ reste à explorer. Notre étude peut aussi trouver un développement dans l'étude des contraintes qui s'exercent dans les formes graphitées nouvelles telles que les feuilles de graphène ondulées ou les sphères concentriques.

Références Bibliographiques.

Abrikosov A.A., Gorkov L.P., Dzyaloshinski I.E.

« *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics* ».
Dover Publications, Inc. New-York. (1975).

Bensimon D., Simon A. J., Croquette V. et Bensimon A.

Stretching DNA with a Receding Meniscus : Experiments and Models.
Phys. Rev. Lett. **74**, 4754, (1995).

Bernal J.D.

Proc. R. Soc. London Ser. A **106**, 749, (1924).

Brenner W. D.

Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films.
Phys. Rev. B **42**, 9458, (1990).

Bustamante C., Marko J. F., Siggia E.D. et Smith S.

Entropic Elasticity of λ -Phage DNA.
Science, Vol **265**, 1599, (1994).

Charlier J.C., Michenaud J.P., Gonze X. et Vigneron J.P.

Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite.
Phys. Rev. B **44**, 13237, (1991).

Coulson C.A. et Taylor R.

Proc. Phys. Soc. A **65**, 815, (1952).

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. et Saito R.

C₆₀-Related Tubules.

Solid State Com., **84**, 201, (1992).

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. et Saito R.

Physics of Carbon Nanotubes.

Carbon, **33**, 883, (1995).

Economou E.N.

« *Green's Functions in Quantum Physics* ».

Springer-Verlag. Solid-State Sciences 7. (1990).

Fahy S. et Louie S. G.

High-pressure and electronic properties of carbon.

Phys. Rev. **B 36**, 3373, (1987).

Fulde P.

« *Electron Correlations in Molecules and Solids* » 3^{ème} édition.

Springer Series in Solid-State Sciences. (1995).

Hamada N., Sawada S-I. et Oshiyama A.

New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules.

Phys. Rev. Lett. **68**, 1579, (1992).

Hamada N.

Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the tree-dimensional system.

Mat. Sci. and Eng., **B 19**, 181, (1993).

Harigaya K.

From C₆₀ to a fullerene tube: Systematic analysis of lattice and electronic structures by the extended Su-Schrieffer-Heeger model.
Phys. Rev. **B 45**, 12071, (1992).

Harigaya K. et Fujita M.

Dimerization structures of metallic and semiconducting fullerene tubules.
Phys. Rev. **B 47**, 16563, (1993).

Harrison W.A.

« *Electronic Structure and the Properties of Solids* »
Dover Publications, Inc., New York (1989).

Hayden G.W. et Mele E.J.

π bonding in the icosahedral C₆₀ cluster.
Phys. Rev. **B 36**, 5011, (1987).

Heyd R., Charlier A., Marêché J.F., McRae E. et Zharikov O.V.

On the Temperature Dependence of Electrical Conductivity of Buckytube-Containing Carbonaceous Samples.
Solid State Comm. Vol **89**, 989, (1994).

Horiguchi T.

Lattice Green's Functions for the Triangular and Honeycomb Lattices.
J. Math. Phys. **33**, 1411, (1972).

Iijima S.,

Nature (London) **354**, 56, (1991).

Iijima S. et Ichihashi T.

Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.

Nature, **363**, 603, (1993).

José-Yacaman M., Terrones H., Rendon L. et Dominguez J.M.

Carbon Structures Grown From Decomposition of a Phenylacetylene and Thiophene Mixture on Ni Nanoparticles.

Carbon, **33**, 669, (1995).

Kelly B.T.

« *Physics of Graphite* ».

Applied Science, London. (1981).

Kireev P.

« *La Physique des Semiconducteurs* ».

MIR-Moscou, deuxième édition. (1975).

Lanczos C.

J. Res. Natl. Bur. Stand **45**, 255, (1950).

Landau L. et Lifchitz I.

« *Théorie de l'Elasticité* »

Editions MIR, Moscou (1967).

Li Q.P. et Das Sarma S.

Elementary excitation spectrum of one-dimensional electron systems in confined semiconductor structures : Zero magnetic field.

Phys. Rev. **B 43**, 11768, (1991).

Lucas A.A., Lambin P.H. et Smalley R.E.

On the energetics of Tubular Fullerenes.

J. Phys. Chem. Solids, **54**, 587, (1993).

Ma Q.M., Wang K.L. et Schulman J.N.

Band structure and symmetry analysis of coherently grown $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on oriented substrates.

Phys. Rev. B **47**, 1936, (1993).

McKinnon B.A. et Choy T.C.

A Tight Binding Model for the Density of States of Graphite-like Structures, Calculated using Green's Functions.

Aust. J. Phys., **46**, 601, (1993).

Mintmire J.W., Dunlap B.I. et White C.T.

Are Fullerene Tubules Metallic ?

Phys. Rev. Lett. **68**, 631, (1992).

Mintmire J.W. et White C.T.

Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes.

Carbon, **33**, 893, (1995).

Nye J.F.

« Physical Properties of Crystal ».

Oxford Science Publication. Clarendon Press (1985).

Olk C.H. et Heremans J.P.

Scanning tunneling spectroscopy of carbon nanotubes.

J. Mater. Res., **9**, 259, (1994).

Priester C., Allan G. et Lanno M.

Band-edge deformation potentials in a tight-binding framework.

Phys. Rev. B **37**, 8519, (1988).

Ren S. Y., Dow J. D. et Wolford D. J.

Pressure dependence of deep levels in GaAs.

Phys. Rev. B **25**, 7661, (1982).

Robertson D.H., Brenner D.W. et Mintmire J.W.

Energetics of nanoscale graphitic tubules.

Phys. Rev. B **45**, 12592, (1992).

Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. et Dresselhaus M. S.

Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀.

Phys. Rev. B **46**, 1804, (1992).

Saito R., Dresselhaus G. et Dresselhaus M. S.

Electronic structure of double-layer graphene tubules.

J. Appl. Phys. **73** (2), 494, (1993).

Saito Y., Yoshikawa T., Bandow S., Tomita M. et Hayashi T.

Interlayer spacings in carbon nanotubes.

Phys. Rev. B **48**, 1907, (1993).

Slonczewski J.C. et Weiss P.R.

Phys. Rev. **109**, 272, (1958).

Smith S. B., Cui Yujita et Bustamante C.

Overstretching B-DNA : The Elastic Response of Individual Double-Stranded and Single-Stranded DNA Molecules.

Science Vol **271**, 795, (1996).

Speck J.S.

Thermodynamic calculations of the graphitization of carbon blacks.

J. Appl. Phys., **67**, 495, (1990).

Su W.P., Schrieffer J.R. et Heeger A.J.

Solitons in Polyacetylene.

Phys. Rev. Lett., **42**, 1698, (1979).

Su W.P., Schrieffer J.R. et Heeger A.J.

Solitons excitations in polyacetylene.

Phys. Rev. B **22**, 2099, (1980).

Tersoff J.

Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon.

Phys. Rev. Lett. **61**, 2879, (1988 a).

Tersoff J.

New empirical approach for the structure and energy of covalent systems.

Phys. Rev. B **37**, 6991, (1988 b)

Tomanek D., Zhong W. et Krastev E.

Stability of multishell fullerenes.

Phys. Rev. B **48**, 15461, (1993).

Ugarte D.

Nature, **359**, 767 (1992).

Yakobson B.I., Brabec C.J. et Bernholc J.

Nanomechanics of Carbon Tubes :Instabilities beyond Linear Reponse.

Phys. Rev. Lett. **76**, 2511, (1996).

Table des Matières.

Introduction Générale.

1. Physique des Nanotubes Graphités

1.1. Introduction.....	1
1.2. Structure et Propriétés Electroniques du Graphène.....	1
1.2.1. Structure du Graphite Cristallin Idéal.....	2
1.2.2. Structure du Graphène.....	3
1.2.3. Réseau Réciproque et Zone de Brillouin du Graphène.....	4
1.2.4. Propriétés Electroniques du Graphène dans l'Approximation des Liaisons Fortes... ..	8
1.2.5. Matrice de Green du Graphène.....	11
1.2.6. Relations de Dispersion et Densité des Etats Electroniques du Graphène.....	15
1.2.7. Conclusion.....	17
1.3. Relations et Paramètres Fondamentaux des Nanotubes.....	1.18
1.3.1. Introduction. Données Expérimentales. Modèle Théorique Usuel de Nanotubes Graphités.....	18
1.3.2. Définition, Modèle Théorique et Nomenclature.....	19
1.3.3. Circonférence, Diamètre, Angle Chiral.....	21
1.4. Conditions aux Limites sur La Périphérie du Tubule.....	22
1.4.1. Conditions de Born Von Karman.....	22
1.4.2. Zone de Brillouin (2-D) des Nanotubes.....	23
1.4.3. Approche (1-D) des Nanotubes (n,0) et (n,n).....	32
1.5. Densité des Etats Electroniques π des Nanotubes (n,n) et (n,0).....	36
1.5.1. DOS des Tubules (n,n).....	37
1.5.2. DOS des Tubules (n,0).....	37
1.6. Conclusion.....	39

2. Potentiel de Déformation

2.1. Introduction.....	40
2.2. Polyacétylène. Modèle SSH et Couplage Electron-Phonon.....	41
2.2.2. Hamiltonien SSH. Couplage Electron-Phonon.....	47
2.2.3. Propriétés Electroniques du Trans-polyacétylène par la Méthode des Fonctions de Green.....	48
2.2.4. Conclusion.....	52
2.3. Hamiltonien perturbé \hat{H}_{dist} . Potentiel Perturbatif \hat{V}	52
2.3.1. Hamiltonien perturbé \hat{H}_{dist}	53
2.4. Modèle Continu de Nanotube Zigzag (n,0). Energie Elastique.....	56
2.4.1. Distorsion Angulaire $\delta\theta$, Défaut d'Alignement.....	56
2.4.2. Modèle Continu de Tubule Zigzag. Energie Elastique.....	58
2.4.3. Energie Elastique Angulaire.....	59
2.4.4. Détermination et Forme du Potentiel de Perturbation \hat{V}	60
2.4.5. Minimalisation de l'Energie Totale.....	61
2.5. Extension au Tubule Armchair (n,n).....	63
2.5.1. Distorsion Angulaire $\delta\theta$. Défaut d'Alignement.....	63

2.5.2. Forme des V_{ij}	65
2.6. Conclusion.....	66
3. Densité des Etats Electroniques π des Nanotubules	
3.1. Introduction.....	67
3.2. Hamiltonien de Liaisons Fortes et Courbure.....	68
3.2.1. Prise en Compte de la Courbure, Hamiltonien Mono-électronique des Nanotubules (n,m).....	69
3.2.2. Fonctions d'Onde, Approximation d'Ordre Zéro.....	70
3.2.3. Matrice de Green des Nanotubules (n,m).....	70
3.3. Propriétés Electroniques des Tubules Zigzag (n,0).....	74
3.3.1. Tubules (n,0) et Prise en Compte des Effets de la Courbure.....	74
3.3.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS.....	76
3.3.3. Energie totale des Tubules Zigzag (n,0).....	81
3.3.4. Représentation de E(k) et du DOS. GAP des Nanotubules (n,0).....	86
3.4. Propriétés Electroniques des tubules Armchair (n,n).....	91
3.4.1. Tubules (n,n) et Prise en Compte de la Courbure.....	91
3.4.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS.....	93
3.4.3. Energie Totale des Tubules Armchair (n,n).....	97
3.4.4. Représentations de E(k) et du DOS.....	101
3.4.5. Discussion des Résultats.....	103
3.5. Conclusions.....	104
4. Propriétés Electroniques des Nanotubules Déformés	
4.1. Introduction.....	106
4.2. Méthode des Liaisons Fortes et Déformation.....	107
4.2.1. Présentation du Modèle Utilisé.....	107
4.2.2. Réseau Cristallin.....	108
4.2.3. Conditions de Continuité à la Circonférence du Tubule Déformé.....	112
4.2.4. Réseau Réciproque.....	113
4.2.5. Paramètres de Transfert et Déformation.....	117
4.2.6. Hamiltonien de Déformation des Nanotubules.....	118
4.3. Propriétés Electroniques des Tubules Zigzag Déformés.....	118
4.3.1. Tubules (n,0) et Prise en Compte de la Déformation.....	119
4.3.2. Expressions des Relations de Dispersion et du DOS des Tubules Zigzag Déformés.....	122
4.4. Propriétés Electroniques des Tubules Armchair Déformés.....	129
4.5. Conclusion.....	129
A. Annexe : Méthode des Fonctions de Green et Application au Calcul de la Densité des Etats Electroniques (DOS)	
A.1. Introduction.....	131
A.2. Formalisme des Fonctions de Green Indépendantes du Temps.....	132
A.2.1. Définitions, Principales Relations et Propriétés Mathématiques.....	132
A.2.2. Propriétés des prolongements, opérateur de Green : G^\pm	134
A.3. Contenu Physique de L'Opérateur de Green G^\pm	136
A.3.1. Densité d'Etats Electroniques : N(E).....	137
A.3.2. Nombre d'Etats, Densité d'Etats par Unité de Volume.....	137
A.4. Gaz d'Electrons Libres.....	138

A.4.1. Méthode de Calcul.....	138
A.4.2. Gaz d'électrons libres.....	138
A.5. Electrons dans un Cristal et Approximation des Liaisons Fortes (T.B.).....	143
A.5.1. Réseau cristallin. Hamiltonien Mono-électronique.....	143
A.5.2. Opérateur de Translation. Fonction d'onde Electronique de Bloch.....	144
A.5.3. Fonctions d'Onde dans l'Approximation des Liaisons Fortes.....	145
A.5.4. Hamiltonien de Liaisons Fortes.....	146
A.5.5. Valeurs Propres de l'Hamiltonien de Liaisons Fortes.....	147
A.6. Méthode des Fonctions de Green et Approximation des Liaisons Fortes.....	148
A.6.1. Fonctions de Green.....	148
A.6.2. Densité d'Etats Electroniques par Site : DOS.....	149

B. Annexe : Calcul d'Intégrales par La Méthode des Résidus

B.1 Introduction.

B.2 Méthode des Résidus..... 150

B.3 Calcul de $I_1 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k} dk$ 151

B.4 Calcul de $I_2 = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{z}{z^2 - 4t_0^2 \cos^2 k - 4t_1^2 \sin^2 k} dk$ 153

B.5 Calcul de $I_3 = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk$ 157

B.6 Calcul de $I_4 = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{z}{z^2 - \alpha_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{m\pi}{N_y} \right) \cos \left(\frac{k}{2} \right) \right)} dk$ 160

C. Annexe : Eléments de Théorie de l'Elasticité des Cristaux

C.1 Introduction

C.2 Tenseurs des Déformations et des Contraintes..... 165

C.2.1 Tenseur des Déformations (« Strain »)..... 165

C.2.2 Tenseur des Contraintes (« Stress »)..... 166

C.3 Tenseurs des Constantes d'Elasticité..... 168

C.4 Symétrie Hexagonale. Notation Matricielle..... 169

C.4.1 Symétrie Hexagonale..... 169

C.4.2 Notation Matricielle..... 169

C.5 Restrictions au Graphène. Traction et Compression Uniaxiales..... 172

C.5.1 Restriction au Graphène..... 172

C.5.2 Compression et Traction Uniaxiales..... 173

Conclusion Générale.

Références Bibliographiques.