



HAL
open science

Transformée en ondelettes : applications aux propriétés diélectriques et mécaniques de nanostructures carbonées

Rachel Langlet

► **To cite this version:**

Rachel Langlet. Transformée en ondelettes : applications aux propriétés diélectriques et mécaniques de nanostructures carbonées. Physique [physics]. Université de Franche-Comté, 2004. Français. NNT : . tel-00009019

HAL Id: tel-00009019

<https://theses.hal.science/tel-00009019>

Submitted on 14 Apr 2005

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

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

THÈSE

présentée à

L'U.F.R. SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ**
Spécialité : Physique

**TRANSFORMÉE EN ONDETTES :
APPLICATIONS AUX PROPRIÉTÉS
DIÉLECTRIQUES ET MÉCANIQUES
DE NANOSTRUCTURES CARBONÉES**

par

Rachel LANGLET

Soutenue le 12 novembre 2004 devant la Commission d'Examen :

Président du jury	Cl. GIRARDET	Professeur, Université de Franche-Comté
Rapporteurs	Ph. LAMBIN	Professeur, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (FUNDP), Namur (Belgique)
	P. SENET	Professeur, Université de Bourgogne
Directeur de thèse	M. DEVEL	H.D.R., Maître de Conférences, Université de Franche-Comté
Co-directeur de thèse	M. MEYER	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté
Examineur	J.-P. SALVETAT	Chargé de Recherche C.N.R.S., Université d'Orléans
Invité	J.-M. VIGOUREUX	Professeur, Université de Franche-Comté

Remerciements

Je tiens particulièrement à remercier Messieurs les Professeurs C. Girardet et D. Hoffmann, Directeurs respectifs du Laboratoire de Physique Moléculaire et du Laboratoire de Mathématiques Appliquées, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur C. Girardet pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir fait bénéficier de son savoir.

Que Monsieur M. Devel trouve en ces mots le témoignage de toute ma gratitude pour la patience et le dévouement qu'il m'a accordé pendant cette longue et fabuleuse aventure de recherche. Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur M. Meyer pour les nombreuses discussions que nous avons eues sur la transformée en ondelettes, et pour avoir accepté de participer à mon coencadrement de thèse.

Je tiens à remercier Messieurs Ph. Lambin et P. Senet pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également Monsieur J.-P. Salvetat pour avoir accepté de faire partie des membres du jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame C. Filiatre pour m'avoir soutenu, et m'avoir permis de bénéficier d'une bourse de l'AFFDU, aide précieuse qui m'a permis de terminer mon travail de thèse l'esprit plus tranquille. Je suis tout particulièrement reconnaissante à Mme N. Eymin, ainsi qu'à tous les membres du groupe Bisontin de l'AFFDU, pour leur générosité envers moi.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur J.-M. Vigoureux pour les discussions que nous avons eues ensemble, pour sa disponibilité et ses encouragements, et pour m'avoir acceptée au sein de son équipe.

Dans ces quelques mots, je témoigne également toute ma reconnaissance à Messieurs les Chargés de Recherches V. Pouthier et S. Picaud pour toutes les réponses à mes nombreuses questions.

Je tiens également à remercier Messieurs F. Picaud, Ch. Ramseyer, et M. Arab pour leur soutien et leur précieuse collaboration qui m'ont permis d'appliquer concrètement mon travail de thèse. Je dis également un grand merci à toute l'équipe du Laboratoire de Physique Moléculaire dans son ensemble pour son accueil et son soutien.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur Y. Li pour son aide précieuse, sans laquelle l'application concrète de la transformation en ondelettes dans mes

travaux de recherche n'auraient jamais abouti. Je le remercie de nous avoir accordé sa confiance pour l'utilisation de son code de calcul et pour le temps qu'il nous a consacré.

Bien sûr, je remercie tout particulièrement le conseil régional de Franche-Comté pour sa contribution financière, élément indispensable à la réalisation de ce projet.

Enfin, je remercie du fond du cœur ma mère et mon petit frère pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de cette aventure.

Résumé

Titre : **Transformée en ondelettes : applications aux propriétés diélectriques et mécaniques de nanostructures carbonées**

Dans le but de modéliser la réponse d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone à divers gaz polarisables ou non (A. M. Rao, Clemson University), nous utilisons un modèle d'interactions dipolaires normalisé avec des polarisabilités anisotropes localisées sur les atomes de carbone. Nous montrons que ce modèle, calibré pour retrouver les polarisabilités expérimentales des fullerènes, donne des lois phénoménologiques vraisemblables pour la polarisabilité des nanotubes. De plus, il rend très bien compte des résultats de Rao *et al.*, ce qui laisse espérer le développement d'un capteur à la fois très sensible et sélectif.

Nous modélisons ensuite la déflexion à l'équilibre de nanotubes de carbone mono-parois fixés à une extrémité et soumis à un champ électrique statique et uniforme. Un modèle de poutre cylindrique creuse à contrainte localisée, lisse bien les courbes obtenues pour de faibles déflexions, avec toutefois un module d'Young effectif inférieur aux valeurs expérimentales, contrairement à un accord pour la déflexion purement mécanique. Ceci montre l'intérêt d'une optimisation atomistique pour l'étude des nanosystèmes électromécaniques (NEMS).

Enfin, nous développons un algorithme permettant de résoudre le système matriciel décrivant les interactions dipolaires d'un nanotube, par transformée en ondelettes, puis utilisation d'un algorithme de matrices creuses. Nous montrons que un niveau de décomposition maximal, les résultats sont déjà bien meilleurs que pour l'algorithme standard, en terme de temps de calculs ou de taille de mémoire vive utilisée. Ceci nous laisse néanmoins entrevoir la possibilité de traiter des systèmes encore plus proches de l'expérience.

Mots clés :

nanotube - fullerène - dipôle induit - polarisabilité - permittivité - électro-mécanique - module d'Young - ondelette

Abstract

Title: Wavelet transform: applications to the dielectric and mechanical properties of carbon nanostructures

In order to model the response of a gas sensor containing carbon nanotubes to various polarizable gases (A. M. Rao, Clemson University), we use a renormalized dipolar interaction model with anisotropic polarizabilities localized on the carbon atoms. This model, calibrated to find the experimental polarizabilities of fullerenes, gives plausible phenomenologic laws for the polarizabilities of carbon nanotubes. Moreover, it reproduces very well the results of Rao *et al.*, which points towards the development of a sensor both very sensitive and selective.

Then, we model the deflection at equilibrium of single-walled carbon nanotubes fixed at one end and subjected to a static and uniform electric field. A cylindrical beam model with localised constraint fits well the curves obtained for weak deflections, with however an effective Young's modulus lower than the experimental values, contrary to a good agreement in the case of the purely mechanical deflection of the tubes. This shows the interest of an atomistic simulation for the study of the Nano ElectroMechanical Systems.

Finally, we develop an algorithm to solve the matrix system describing the dipolar interactions of a nanotube by wavelet transform, and an algorithm specific for sparse matrices. Thus we show that for a maximal decomposition level, results are much better than for the standard algorithm in term of computing time or RAM size used. Indeed, this opens new possibilities to deal with bigger systems closer to experiment.

Key words:

nanotube - fullerene - induced dipole - polarizability - permittivity - electromechanical-Young modulus - wavelet

TABLE DES MATIÈRES

Partie I : INTRODUCTION	5
Partie II : PRÉSENTATION DES NANOTUBES DE CARBONE	11
Chapitre 1 Généralités et applications	13
Chapitre 2 Propriétés géométriques	18
Chapitre 3 Propriétés électroniques	20
Partie III : MODÉLISATION DE LA POLARISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	25
Chapitre 1 Introduction	27
Chapitre 2 Modèle d'interactions dipolaires	28
2.1. Introduction	28
2.2. Approximation des dipôles induits discrets	29
2.3. Expression du propagateur électrostatique	31
2.3.1. Expression classique	31
2.3.2. Renormalisation du propagateur	31
2.4. Systèmes périodiques	33
2.5. Obtention des paramètres du modèle	34
2.5.1. Importance de la renormalisation	34
2.5.2. Polarisabilité des nanotubes infinis en fonction de $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$	39
2.5.3. Obtention des polarisabilités atomiques effectives du carbone	41
Chapitre 3 Polarisabilité des agrégats de fullerènes et des nanotubes de carbone, en fonction de leurs caractéristiques géométriques	45
3.1. Introduction	45
3.2. Polarisabilité des agrégats de fullerènes C_{60} et C_{70}	45
3.3. Polarisabilité des nanotubes de carbone	49
3.3.1. Polarisabilité axiale des nanotubes mono-paroi	50
3.3.2. Polarisabilité transverse des nanotubes mono-paroi	54
3.3.3. Polarisabilité volumique des nanotubes mono-paroi	56
3.3.4. Lois phénoménologiques	57
3.3.5. Polarisabilité des nanotubes multi-parois	59
3.4. Conclusions	62
Chapitre 4 Influence de l'adsorption de molécules sur la permittivité diélectrique des nanotubes	64
4.1. Introduction	64
4.2. Physisorption de petites molécules à la surface d'un nanotube	65
4.3. Tenseur diélectrique du graphène, du graphite et d'un nanotube	72
4.4. Tenseur diélectrique de nanotubes mono-parois	74
4.5. Étude de la permittivité diélectrique d'un nanotube avec adsorbats	81
4.5.1. Lois générales	81

4.5.2.	Influence des effets coopératifs	92
4.5.3.	Confrontation avec l'expérience	93
4.5.4.	Étude des mélanges	96
4.5.5.	Influence de la polarisabilité atomique du carbone	96
4.5.6.	Effet de température : polarisabilités orientationnelles	98
4.5.7.	Adsorption sur des nanotubes multi-parois ou sur des fagots de nanotubes mono-parois	99
4.6.	Conclusion	101
Partie IV : RÉPONSE ÉLECTROMÉCANIQUE DES NANOTUBES DE CARBONE		105
Chapitre 1 Introduction		107
Chapitre 2 Déflexion de nanotubes sous champ électrique		110
2.1.	Introduction	110
2.2.	Potentiel de Brenner	110
2.3.	Optimisation énergétique	112
2.4.	Modèle continu de poutre cylindrique creuse	114
2.5.	Étude de la déflexion sous champ électrique de petits nanotubes	120
2.6.	Conclusion	123
Chapitre 3 Déflexion mécanique circulaire de nanotubes fixés aux deux extrémités		125
3.1.	Introduction	125
3.2.	Obtention du module d'Young	125
3.3.	Résultats	126
Chapitre 4 Conclusion		128
Partie V : TRANSFORMÉE EN ONDELETTES		129
Chapitre 1 Introduction		131
Chapitre 2 Analyse multi-résolutions		134
2.1.	Définition générale	134
2.2.	Cas dyadique	135
2.3.	Ondelettes et fonctions d'échelles	136
2.4.	Cas non-dyadique	137
2.5.	Orthogonalité, semi-orthogonalité, biorthogonalité	137
2.6.	Exemples d'ondelettes et de fonctions d'échelles	139
2.6.1.	Ondelettes orthogonales de Daubechies	139
2.6.2.	Ondelettes biorthogonales d'interpolation (de splines)	139
2.7.	Transformée en ondelettes	139
2.7.1.	Transformée en ondelette continue (CWT)	140
2.7.2.	Transformée en ondelette discrète (DWT)	141
2.7.3.	Décomposition d'un signal	142
2.7.4.	Filtres et transformée rapide	143
Chapitre 3 Application de la transformée en ondelettes pour la résolution d'une équation de Lippmann-Schwinger		149

3.1. Introduction	149
3.2. Algorithme de résolution de matrice épars	153
3.3. Approche préliminaire de l'utilisation de la transformée en ondelettes	155
3.4. Influence du type d'ondelette utilisé	158
3.5. Influence du niveau de décomposition	164
Chapitre 4 Conclusion	166
Partie VI : CONCLUSION	169
ANNEXE : conversions entre unités	175
BIBLIOGRAPHIE	177

Partie I : INTRODUCTION

A l'époque où nous vivons, les nanosciences, qui se situent à la croisée de nombreuses disciplines telles que la physique quantique, la chimie, l'informatique, l'électronique... sont devenues les moyens incontournables de progresser sur le chemin de la technologie, de la communication, de la médecine..., et d'une manière générale dans tous les domaines actuellement en plein essor. Les nanotubes de carbone, découverts il y a un peu plus de dix ans par Sumio Iijima, s'inscrivent parfaitement dans cette discipline encore jeune et y apportent une richesse incontestable. Actuellement, on ne compte plus les nouvelles applications réalisées à partir des nanotubes. Ces structures en forme de cages carbonées possèdent en effet des propriétés électroniques, mécaniques et structurales qui en font des candidats idéaux pour la réalisation de nouveaux composants électroniques. Leurs propriétés mécaniques ouvrent la voie de leur utilisation en médecine, pour créer des muscles artificiels, ou bien pour concevoir des nano pinces, des actuateurs... dans le domaine de la nanomécanique.

A la lumière de ces constatations, on comprend l'intérêt de les étudier théoriquement de manière approfondie afin d'en maîtriser toutes les propriétés physiques et d'élargir le champ d'étude de la nanoscience. Ainsi, dans une deuxième partie, nous allons présenter sommairement les propriétés géométriques et électroniques des nanotubes de carbone afin de mieux cerner ces molécules particulièrement prometteuses.

Dans une troisième partie, nous nous attacherons à définir leurs propriétés de polarisation à l'aide d'un modèle statique d'interactions dipolaires. Pour cela, nous commencerons par définir le modèle, s'appuyant sur un propagateur électrostatique du vide que nous avons renormalisé afin d'éviter les catastrophes de polarisabilité survenant lorsque la densité volumique de dipôles créés est trop importante. Puis dans un deuxième temps, nous fixerons les paramètres du modèle, à savoir le paramètre de renormalisation définissant la taille des orbitales σ , et les polarisabilités atomiques du carbone constituant les nanotubes. Pour cela, nous tenterons de retrouver au mieux toutes les valeurs connues, au moins théoriquement, des fullerènes et nanotubes de carbone. Nous réaliserons ensuite une étude détaillée des propriétés de polarisation des nanotubes de carbone mono-paroi et multi-parois ouverts, de taille finie ou infinie, afin de les relier à la géométrie des tubes. Ce premier pallier atteint, nous avons ensuite eu l'opportunité inattendue de pouvoir tester et valider notre modèle en cherchant à retrouver les réponses d'un capteur à gaz, à base de nanotubes, développé par des chercheurs de l'Université de Clemson, en Caroline du Sud. Nous avons donc conçu un capteur modèle comportant un seul nanotube sur lequel est adsorbé une seule molécule de gaz. Nous avons ensuite supposé que les lois de l'électrostatique des milieux continus étaient encore valables, même à cette échelle nanoscopique, pour en déduire la variation de permittivité statique du système {nanotube + admolécule(s)}. Les résultats sont à la hauteur de notre espérance car nous retrouvons de manière tout à fait satisfaisante les réponses du détecteur expérimental à

différentes molécules, et prouvons par la même occasion que la réponse du capteur est déterminée principalement par la polarisabilité statique des molécules adsorbées et par leur taux de recouvrement.

Nous avons ensuite cherché à modéliser la déflexion de nanotubes fixés à une extrémité et soumis à un champ électrique statique et uniforme. Cette étude s'inscrit dans le cadre plus général de la synthèse orientée de nanotubes de carbone dans le but de concevoir des nano-circuits électroniques, ou bien encore pour constituer les nano-émetteurs de champ des écrans plats du futur. Les nanotubes de carbone semblent posséder des propriétés mécaniques exceptionnelles et du fait de leur importante polarisabilité suivant leur axe, ils devraient pouvoir s'aligner très facilement même avec un très faible champ électrique. De plus, leur grande élasticité permet la réversibilité des déformations même très importantes. Dans cette partie, nous allons donc modéliser les interactions de dispersion-répulsion par un potentiel de type Brenner, qui semble le mieux adapté, selon plusieurs sources, pour modéliser correctement des courbures et déflexions de structures carbonées. Les interactions entre les atomes de carbone et le champ électrique extérieur seront modélisées par le modèle d'interactions dipolaires, qui a déjà fait ses preuves dans le cas des propriétés de polarisabilité et de permittivité des nanotubes, dans la précédente partie. Les déflexions obtenues seront lissées par un modèle de poutre cylindrique creuse dans le cadre de l'élasticité des milieux continus. Ceci permettra d'aboutir au module d'Young des nanotubes étudiés, seul paramètre du modèle de poutre. Nous étudierons également la déflexion mécanique circulaire de nanotubes de carbone. Les résultats seront comparés avec les valeurs expérimentales, nombreuses pour des fagots de tubes, mais encore trop rares pour de tubes individuels parfaitement caractérisés. L'ordre de grandeur sera retrouvé mais ce modèle ne constitue qu'un premier pas vers l'étude des propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone et demanderait à être affiné de manière à mieux évaluer les contraintes exercées sur le tube. De plus, les calculs restent très limités par la taille des systèmes, ils sont déjà très coûteux en temps de calcul même pour des tubes ne dépassant pas quelques centaines d'atomes.

C'est sur la base de ces problèmes numériques que nous allons aborder, dans une quatrième partie, les méthodes de compression de données matricielles, avec en particulier l'étude de la transformée en ondelettes, dont les applications, tant dans le domaine du traitement d'images, de signaux, que dans celui de la difficile résolution d'équations intégro-différentielles, fait l'objet d'un nombre croissant de publications. Nous allons appliquer concrètement la transformée en ondelettes biorthogonales d'interpolation au cas de la résolution du système décrivant le champ local sur chaque atome d'un nanotube de carbone, à partir des polarisabilités atomiques. Ceci nous permettra d'étudier l'impact du type d'ondelettes, de la taille du système, et du seuillage

réalisé, ainsi que du niveau de décomposition sur la précision des résultats obtenus, et ainsi d'ouvrir des perspectives sur des études de systèmes encore plus proches de l'expérience.

Partie II : PRÉSENTATION DES NANOTUBES DE CARBONE

propriétés. Nous nous restreindrons aux propriétés des nanotubes monoparois car il y a une trop grande diversité dans le domaine des multi-parois.

Les nanotubes mono-paroi possèdent des diamètres de 0,6 à 1,8 nm et des longueurs allant de 100 nm à quelques dizaines de micromètres de longueur. Récemment, l'équipe de X. Zhao *et al.* [4] aurait observé par microscopie électronique à transmission (MET) un nanotube (2,2) de 3 Å de diamètre au centre d'un nanotube multi-parois, mais un tel nanotube isolé serait instable. Cependant, leur module d'Young est très élevé, avec une valeur théorique de 1 Tpa, et des mesures pour des tubes individuels se situant entre 800 GPa et 5 Tpa [5]. De plus, leur coefficient de Poisson de 0,261 leur donne une élasticité importante, et permet la réversibilité de la plupart des déformations. Ces valeurs sont à comparer avec l'acier le plus résistant, dont le module d'Young atteint 0,2 TPa [6].

De plus, leurs propriétés électroniques très intéressantes les rendent très attractifs dans le domaine de la nano-électronique. Comme nous allons le voir en détail par la suite, certains nanotubes se comportent comme des métaux, tandis que d'autres se comportent comme des semi-conducteurs [7][8][9][10]. Leur conductivité thermique longitudinale peut aller jusqu'à 6600 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante d'après certaines estimations [11][12], elle a été mesurée à plus de 3000 W.m⁻¹.K⁻¹ à température ambiante [13][14], ce qui est comparable avec la conductivité thermique du diamant (3000 W.m⁻¹.K⁻¹ [6]). Les nanotubes de carbone mono-parois peuvent donc être traversés par une densité de courant de l'ordre de 109 A/cm², alors que le courant maximum pour des métaux normaux est d'environ 105 A/cm² [15 et références incluses].

On peut rajouter que les nanotubes de carbone mono-parois sont stables jusqu'à 2800 °C dans le vide et jusqu'à 750 °C dans l'air. Les nombreuses propriétés déjà citées précédemment peuvent encore être améliorées et ajustées par dopage chimique contrôlé [16].

L'intérêt que suscitent les nanotubes de carbone (plusieurs milliers d'articles scientifiques et un grand nombre d'articles dans la presse généraliste), mais aussi les nanotubes d'autres substances comme WS₂ ou BN..., est principalement dû au grand nombre d'applications envisageables compte-tenu du caractère exceptionnel de certaines de leurs propriétés physico-chimiques [17][18][19][20][21]. Beaucoup ne verront probablement pas une concrétisation par la mise sur le marché d'un produit, mais peut-être que d'autres encore non prévues actuellement révolutionneront leur domaine. Nous allons donc passer en revue quelques applications parmi les plus importantes.

Les pointes pour STM (*Scanning Tunneling Microscope*) ou AFM (*Atomic Force Microscope*) sont déjà commercialisées depuis plusieurs années. Leurs principaux

avantages sont une bonne conductivité avec des nanotubes métallique, une résolution accrue par rapport aux pointes standards étant donné les faibles dimensions des nanotubes, et une meilleure résistance aux crashes sur la surface à cause de leur élasticité. Cependant, pour les longueurs habituellement mesurées, les amplitudes de vibrations thermiques sont très grandes.

Les nanotubes peuvent également être utilisés comme composants pour l'électronique moléculaire. En effet, la théorie de la barrière Schottky peut être appliquée à une paire de défauts pentagone-heptagone de carbone à la place de deux hexagones de carbone, une jonction intramoléculaire servirait alors comme composant de base d'un nano-circuit à base de nanotubes (*pure carbon nanoscale device*). C'est dans cette optique que Chico *et al.* [22] ont étudié ce type de jonctions par un modèle de liaisons fortes. Tans *et al.* se sont intéressés quant-à eux au transport dans des fils quantiques à base de nanotubes [23]. Les premières mesures d'un effet diode sur les nanotubes avec une pointe STM ont été effectuées par Collins *et al.* en 1997 [24], et la possibilité d'un effet transistor à température ambiante a été démontrée par Tans *et al.* [25], et Martel *et al.* [26] en 1998. Les jonctions intramoléculaire ont été étudiées en 1999 par Yao *et al.* [27], et l'étude théorique d'un système à deux états par passage d'une molécule de C60 d'un bout à l'autre d'un nanotube a été conduite par Y.-K. Kwon et D. Tománek [28]. Enfin, signalons également la mise au point des NV-RAM (Non Volatile Random Access Memory) [29], la conception de circuits logiques [30], et les transistors à un électron (SET - Single Electron Transistor) à température ambiante [31] entre 2000 et 2001.

Les nanotubes constituent une source possible d'électrons pour l'émission de champ [32][33][34][35] dont les principales applications sont la réalisation d'écrans plats [36][37], de tubes luminescents sans mercure [38][39], d'écrans géants [40][41], de tubes à décharge pour limiter les courants dans les réseaux télécoms [42], d'amplificateurs de micro-ondes (brevet déposé par le groupe de Zhou - Lucent Technologies), de radiographie X portable [43][44][45], de sources de haute brillance pour microscopes électroniques [46], et enfin la photolithographie par multi-faisceaux d'électrons (CEA-LETI)...

Grâce à leurs caractéristiques mécaniques exceptionnelles, les nanotubes de carbone sont utilisés comme renforcement de fibres. En effet, les nanotubes supportent bien la compression et accroissent la dureté des composites en absorbant l'énergie grâce à leurs excellentes propriétés de flexion, tout en réduisant la densité et en augmentant la conductibilité électrique [47].

Leur grande surface spécifique permet leur utilisation dans des filtres ou capteurs moléculaires (O₂ [48][49], CH₄ [50], CO₂ [51]), et nécessite l'étude de l'effet d'adsorbats sur la conductivité de réseaux de nanotubes.

Parmi d'autres applications en plein essor, on peut encore citer les actuateurs [52], faisant partie de la catégorie plus générale des NEMS : *Nano ElectroMechanical Systems*. Ces nano-systèmes, composés de fibres capables de produire une réponse mécanique à un stimulus électrique pourraient servir de muscles artificiels [20][53], où encore de nanopipette ou nanopinces [54][55]. On envisage également d'utiliser les nanotubes comme conteneurs à hydrogène [56][57] ou à lithium, avec comme application le stockage électro-chimique d'énergie [58] (batteries rechargeables au lithium avec des nanotubes coupés assez courts pour éviter un problème d'hystérésis dans le cyclage en tension, supercondensateurs, ...). Les nanotubes peuvent également être utilisés comme gabarits (*templates*) pour fabriquer des fils métalliques nantis d'une couche protectrice [59] à condition d'avoir été préalablement ouverts par oxydation à l'aide d'acide nitrique par exemple (l'attaque se faisant préférentiellement sur les cycles non-hexagonaux tels que les pentagones présents dans les « capsules » de fermeture des tubes). La quasi-unidimensionalité des nanotubes de carbone, et la diversité de leur comportement électronique en font d'excellents candidats pour l'optoélectronique [60] (« dopant » pour des polymères photoactifs, tels que le PPV (Poly-p-phénylènevinylène). Amélioration des caractéristiques des diodes organiques émetteurs de lumière [61]), la rectification optique [62][63][64] (protection des yeux d'un observateur attaqué par un faisceau laser). Les nanotubes de carbone sont également utilisés pour la réalisation de sondes génétiques et chimiques [65], de réacteur chimique [66], de matériaux d'écrantage électromagnétique pour téléphone portable (compromis entre légèreté et conductivité), de canalisation d'électrons pour accélérateurs, ou encore comme lubrifiants [67], etc...

Historiquement ce sont surtout les propriétés électroniques (possibilités d'être soit métalliques, soit semi-conducteurs [7][8][9][10]) et mécaniques (module de Young : environ 1,2 Tpa [5] pour des diamètres supérieurs à 1 nm, coefficient de Poisson (0,2 - 0,3), très grande flexibilité [68]) qui ont d'abord été mises en avant grâce à plusieurs prédictions théoriques concordantes. De très belles confirmations expérimentales sont ensuite venues renforcer ces prédictions [27][69][70][71] et de très grandes firmes industrielles se sont lancées dans la bataille aux applications grands publics. A titre d'exemple, on peut citer *Fujitsu Laboratories* qui a développé une technologie permettant l'utilisation de nanotubes de carbone pour constituer des pistes de circuits imprimés qui seraient plus résistantes que les pistes actuelles à base de cuivre (Source : Nikkei Weekly 8 Juillet 2002, relayé par le bulletin scientifique de l'ambassade de France au Japon). De même, des équipes d'IBM et de NEC ont fabriqué des transistors à effet de champ dont la « porte » est constituée par un nanotube de carbone.

Depuis, on a beaucoup parlé de l'utilisation pour le stockage d'hydrogène [56], envisagé comme carburant pour les voitures de futur. Ce sujet reste toutefois très controversé [20][57], et la tendance actuelle est plutôt pessimiste quant à son application pratique [72].

Chapitre 2 Propriétés géométriques

Nous allons maintenant nous intéresser aux caractéristiques géométriques de ces structures particulièrement prometteuses.

Les nanotubes de carbone mono-paroi infinis sont caractérisés par deux indices entiers, le plus souvent appelés indices de Hamada [10], n et m , bien qu'ils correspondent en fait à un choix de vecteurs de base fait par Saito *et al.* [7]. Ces deux indices définissent entièrement les propriétés géométriques des nanotubes de longueur infinie (Fig. II-2) et conditionnent leurs propriétés électroniques.

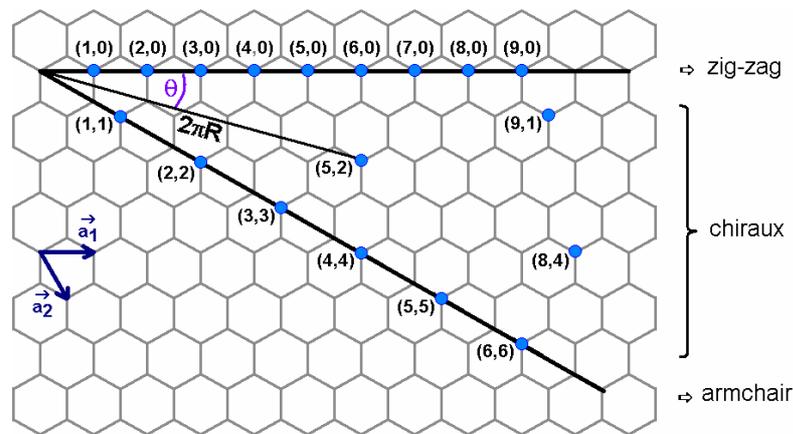
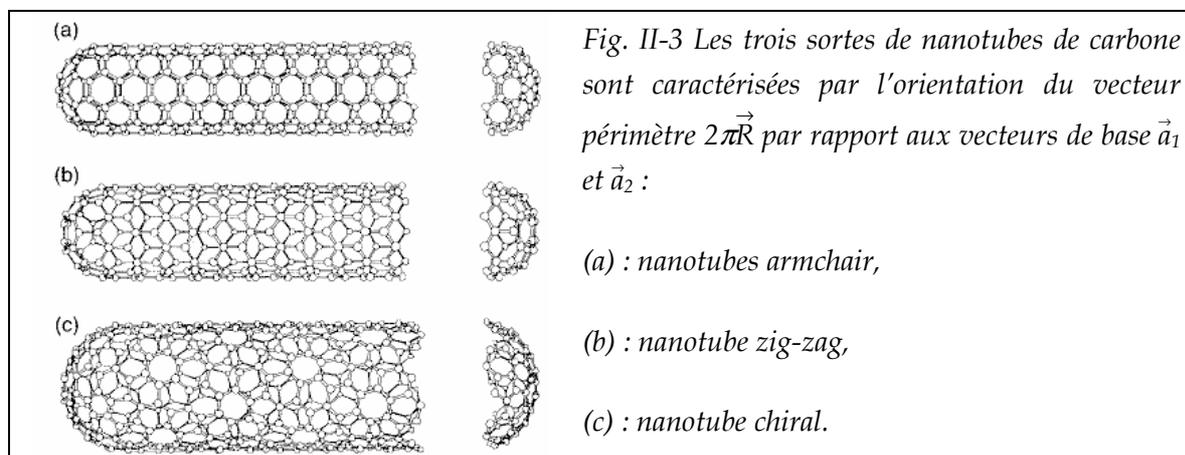


Fig. II-2 Structure des nanotubes en fonction de leurs indices de Hamada (n,m) .

En effet, le vecteur $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ définit la façon dont le feuillet graphitique est enroulé sur lui-même (l'une des extrémités sur l'autre). \vec{C}_h est le vecteur périmètre du nanotube. La quantification du pseudo-vecteur d'onde le long de \vec{C}_h fait qu'il existe trois types de nanotubes, suivant la valeur de leurs indices : les nanotubes *armchair*, caractérisés par des indices (n,n) , les nanotubes *zig-zag*, dont les indices se présentent sous la forme $(n,0)$, et les nanotubes *chiraux*, avec n et m quelconques, $n \neq m$ et $m \neq 0$.



Toutes les caractéristiques géométriques des nanotubes découlent de la connaissance du couple (n,m) . Ainsi, nous avons par exemple :

Le rayon :

$$R = \frac{1}{2\pi} d_{cc} \sqrt{3(n^2+m^2+nm)} \quad \text{Eq. II-1}$$

avec d_{cc} de l'ordre de 1,44 Å la distance C-C dans les nanotubes [21].

L'angle chiral θ (cf Fig. II-2) :

$$\theta = \arcsin \left| \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right|, \quad |\theta| \in [0, 30^\circ] \quad \text{Eq. II-2}$$

La longueur d'une période selon l'axe du tube :

$$L_{per} = \frac{3d_{cc}\sqrt{n^2+m^2+nm}}{d_r} \quad \text{Eq. II-3}$$

avec $d_r = \begin{cases} 3d & \text{si } (n-m) \text{ est multiple de } 3 \\ d & \text{sinon} \end{cases}$, et où $d = \text{PGCD}(n,m)$

Le nombre d'atomes compris dans une période de nanotube :

$$N_{per} = \frac{4(n^2+m^2+nm)}{d_r} \quad \text{Eq. II-4}$$

Enfin, signalons que les nanotubes de carbone peuvent être mono-parois (ou encore mono-feuillets ou SWNT pour *Single-Walled NanoTubes*), ou multi-parois (ou encore multi-feuillets ou MWNT pour *Multi-Walled NanoTubes*)

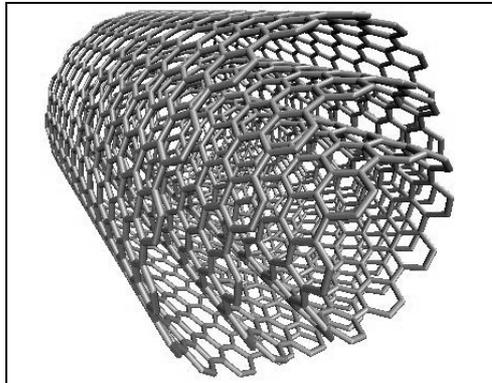


Fig. II-4 représentation du squelette d'un nanotube multi-parois « idéal » constitué de trois tubes « armchair », un (19,19), un (14,14), et un (9,9).

Chapitre 3 Propriétés électroniques

La structure orbitale d'un atome de carbone isolé est $1s^2 2s^2 2p^2$, les atomes de carbone possèdent donc quatre électrons sur la couche externe. Dans le plan de graphite, chaque atome de carbone possède *a priori* deux électrons sur l'orbitale $2s$. En fait, celle-ci s'hybride avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ pour former trois orbitales σ contenant chacune un électron de valence par atome de carbone. Le quatrième électron de valence se retrouve dans une orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de graphite et susceptible de participer à une double liaison. En fait, la conjugaison de ces doubles liaisons dans le graphite conduit à la formation d'une orbitale moléculaire π géante délocalisée sur tout le plan.

Étant donné la courbure finie de la surface de graphite qui compose les nanotubes, les orbitales π et σ sont plus ou moins hybridées. Les diagrammes de densités d'états comportant les densités d'états partiels des orbitales π et σ [73] montrent leur présence simultanée aux alentours de l'énergie de Fermi pour des nanotubes de petit rayon, donc de grande courbure. Ce phénomène met bien en évidence l'accroissement de l'hybridation entre les orbitales π et σ pour de petits rayons.

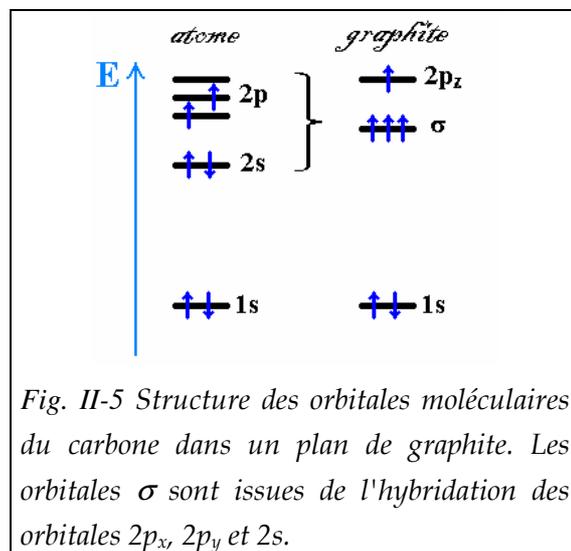


Fig. II-5 Structure des orbitales moléculaires du carbone dans un plan de graphite. Les orbitales σ sont issues de l'hybridation des orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2s$.

Toutefois, pour des nanotubes de diamètre supérieur au nanomètre, une grande partie des propriétés électroniques ou thermiques peut-être interprétée grâce à un modèle simple de type liaisons fortes, restreint à un électron π par atome de carbone (Mintmire *et al.* [9])

Les conditions aux limites périodiques dans la direction du vecteur périmètre $\vec{C}_h = 2\pi\vec{R}$ donnent alors les propriétés électroniques : le caractère métallique ou semi-conducteur du tube est lié à l'échantillonnage de la zone de Brillouin du plan de graphène résultant des conditions périodiques.

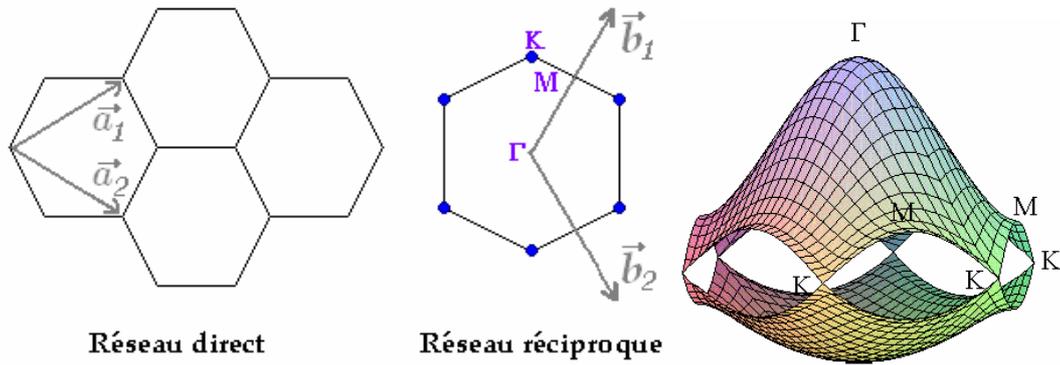


Fig. II-6 Réseau direct et réciproque d'un plan de graphène, et représentation de son diagramme d'énergie au voisinage du niveau de Fermi (bandes π et π^*).

En effet, le graphite est un semi-métal, dont la zone de Brillouin n'est pas caractérisée par une « mer » de Fermi, comme c'est le cas des métaux courants, mais par des points de Fermi (les points K, sommets de l'hexagone composant la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque hexagonal d'une feuille de graphène). On comprend aisément que toute condition aux limites va restreindre encore la zone de conduction et pourra conduire à la création d'une bande interdite. C'est le cas dans certains nanotubes de carbone, puisque la discrétisation de la zone de Brillouin dépend de la circonférence du tube.

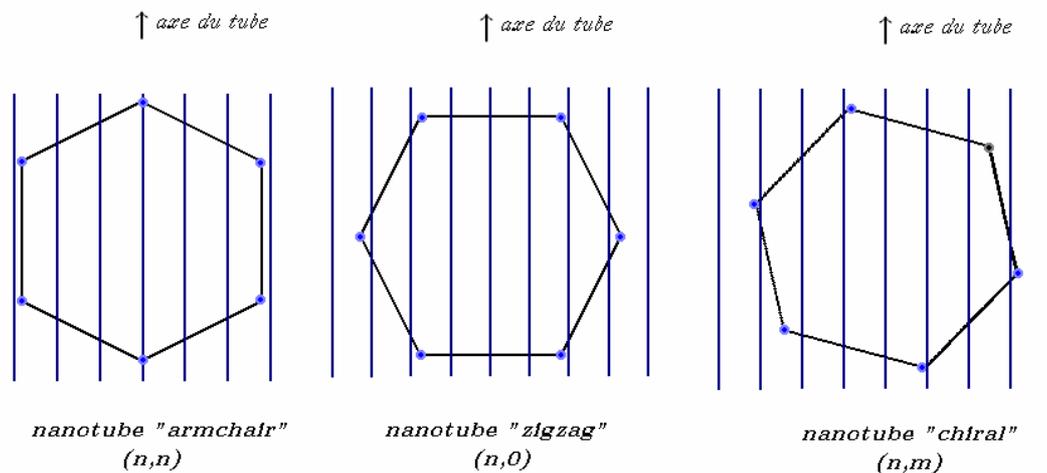


Fig. II-7 Réseau réciproque d'un nanotube (n,n) métallique, d'un nanotube $(n,0)$ et d'un nanotube chiral (n,m) .

Ainsi, les nanotubes présentent un comportement métallique pour $n = m$, semi-conducteur à faible gap pour $n - m = 3q, q \in \mathbb{N}^*$ et semi-conducteur dans les autres cas.

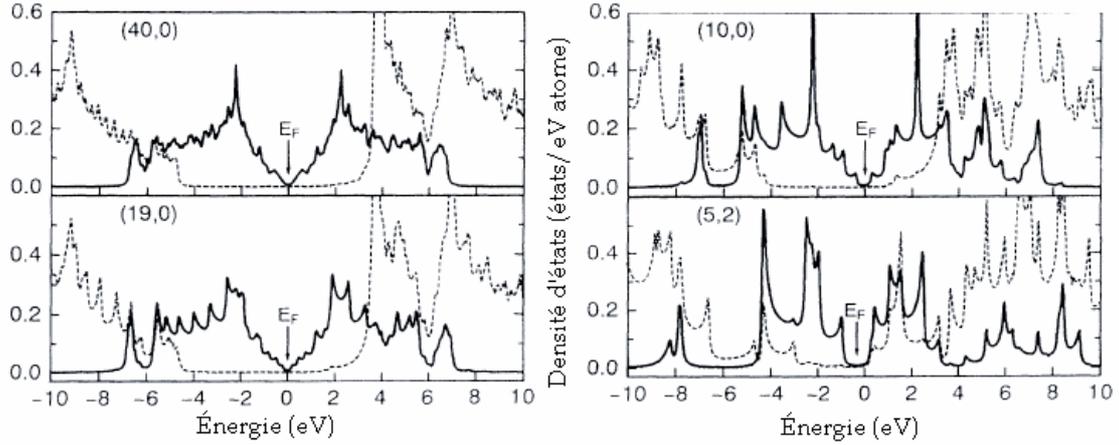


Fig. II-8 Exemples de densité d'états partielle pour les nanotubes (40,0), (19,0), (10,0) et (5,2) obtenues par un modèle Tight-Binding, issu de l'article de S. Muramatsu et al. [73], montrant la séparation plus ou moins importante entre les orbitales $p\pi$ (ligne continue) et $sp^2\sigma$ (ligne pointillée) selon le rayon du nanotube, et par suite sa courbure locale. Le nanotube (5,2) de petit rayon possède une hybridation non négligeable, en termes énergétiques par rapport aux tubes de rayons plus importants.

Les études systématiques de la polarisabilité des nanotubes de carbone sont essentiellement théoriques étant donné la difficulté de produire et d'isoler expérimentalement les tubes selon leurs paramètres géométriques. Une modélisation Tight-Binding [74] décrit la polarisabilité moléculaire en considérant des électrons libres confiné dans un cylindre d'épaisseur infinitésimale. Les fonctions d'ondes électroniques peuvent alors s'exprimer sous la forme d'ondes de Bloch. L'expression de la polarisabilité moléculaire par unité de longueur dans le cas de particules indépendantes est, selon ces auteurs :

$$\frac{\alpha_{C//}}{L} = \left[\frac{8\pi\hbar^2 e^2}{mA} \right] \left(\frac{R}{\bar{E}_g} \right) \quad \text{Eq. II-5}$$

$$\frac{\alpha_{\perp}}{L} \propto \sqrt{\frac{m^*}{E_f}} R^2 \quad \text{Eq. II-6}$$

où E_f est l'énergie de Fermi du système, m^* est la masse effective de l'électron au sein du cristal, A est l'aire occupée par un atome de carbone sur la surface de graphite, et \bar{E}_g est la moyenne de la séparation π, π^* sur une période de l'espace réciproque du nanotube.

Le lien entre les expressions pour des particules indépendantes, et des particules en interactions est donné par la relation :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 + \frac{\alpha_0(\omega)}{R^3}} \quad \text{Eq. II-7}$$

Les deux composantes du tenseur de polarisabilité par unité de longueur d'un tube dont l'axe principal est orienté selon z sont alors:

$$\frac{\alpha_{xx}}{L} = \frac{\alpha_{0xx}/L}{1 + 2 \frac{\alpha_{0xx}/L}{R^2}} \quad \text{Eq. II-8}$$

et

$$\frac{\alpha_{zz}}{L} = \frac{\alpha_{0zz}}{L} \quad \text{Eq. II-9}$$

avec dans ce cas $zz \equiv //$ et xx ou $yy \equiv \perp$.

Dans le modèle développé par Benedict *et al.*, le rayon R a été remplacé par un "rayon effectif" $R + \delta R$, où $\delta R = 1,2 \text{ \AA}$, traduit l'extension de l'orbitale p_z à la surface du nanotube. Cette valeur a été choisie de façon à retrouver la polarisabilité du C_{60} .

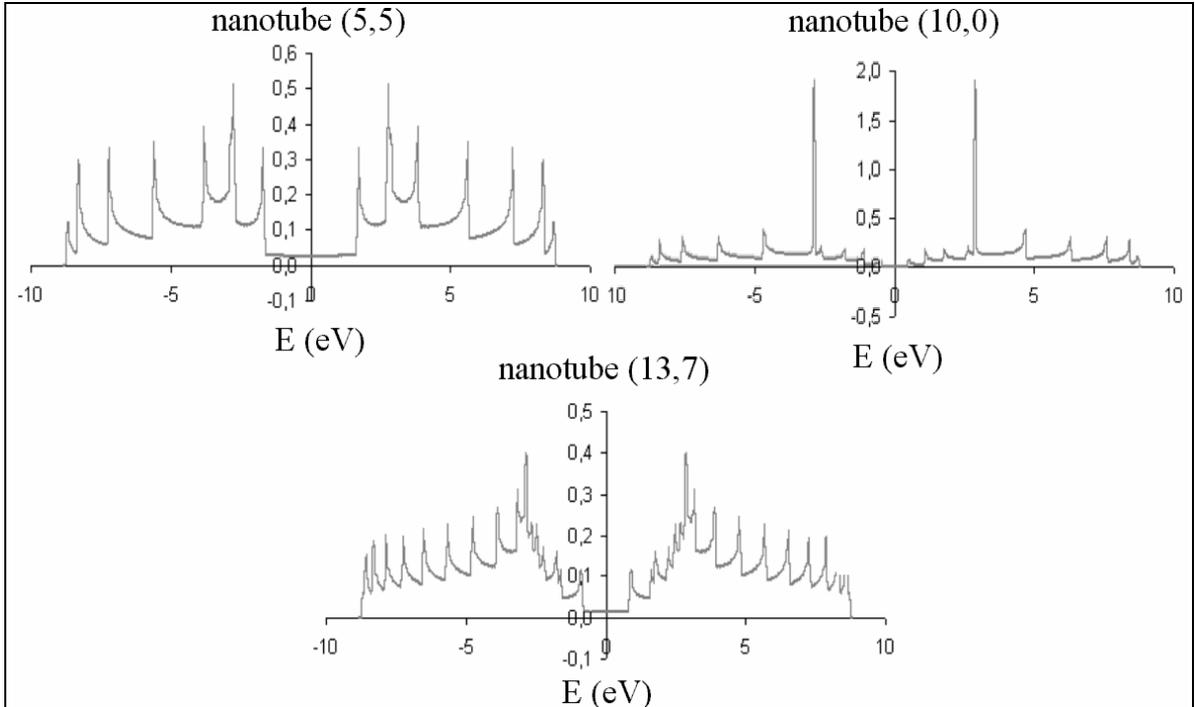


Fig. II-9 Densités d'états π de nanotubes ouverts (5,5), (10,0), (13,7), calculées à partir d'un code du type Tight-Binding conçu par Ph. Lambin. On remarque la présence de plateaux de conduction pour les nanotubes métalliques (5,5) et (13,7), à l'énergie de Fermi, indiquant la présence de niveaux d'énergie permettant la conduction des charges.

Le gap moyen est proportionnel au gap minimum du système :

$$\bar{E}_g \approx 7,6 E_g \quad \text{Eq. II-10}$$

De plus, le gap d'un nanotube donné dépend de son rayon R et de son hélicité θ selon la relation d'après E. N. Zhidkin *et al.* [75] :

$$E_g = \frac{|t_0| d_{cc}}{R} \left[1 + (-1)^p \frac{d_{cc}}{12R} \cos(\theta) \right] \quad \text{Eq. II-11}$$

avec p un entier :

- $p = 1$ pour $n-m = 3q+1$, où $q \in \mathbb{N}$,
- $p = 2$ pour $n-m = 3q+2$, où $q \in \mathbb{N}$.

et t_0 l'intégrale de saut du modèle de liaisons fortes classiques (environ $-2,8$ eV, cf. discussions sur cette valeur dans la référence [76])

Cela revient à différencier deux types de nanotubes semi-conducteurs. Il existe donc trois sortes de nanotubes, selon leurs propriétés électroniques :

- Les métalliques.
- Les semi-conducteurs à faible gap, dits *narrow-gap semiconductors* (NS) pour $n - m = 3(q + 1)$. Ces nanotubes peuvent être considérés comme des métalliques.
- Les semi-conducteurs possédant un gap plus important, dits *moderate-gap semiconductors* (MS) avec les MS1 pour $n-m = 3q + 1$, ou les MS2 pour $n-m = 3q+2$. Ces derniers peuvent être modélisés par le modèle de gaz électronique développé par Benedict *et al.*, ou bien par le modèle d'interactions dipolaires que nous développerons par la suite

**Partie III : MODÉLISATION DE LA
POLARISATION DES NANOTUBES
DE CARBONE**

Chapitre 1 Introduction

Cette deuxième partie est dédiée à l'étude des propriétés diélectriques statiques des nanotubes de carbone. La polarisation d'un nanotube en réponse à un champ électrique extérieur statique est obtenue à l'aide d'un modèle d'interactions dipolaires entre atomes de carbone, explicité dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous montrerons comment il est possible de fixer la valeur des paramètres de ce modèle grâce aux valeurs expérimentales des polarisabilités du C_{60} et du C_{70} en phase gazeuse ou cristalline. L'application de ce modèle avec les expressions classiques des propagateurs électrostatiques du vide donne lieu à des divergences. Nous montrerons comment les éviter en renormalisant les propagateurs et en adaptant la valeur des paramètres. Nous serons alors en mesure de donner les lois phénoménologiques liant la polarisabilité des nanotubes semi-conducteurs à leurs caractéristiques géométriques.

Grâce à cette modélisation, nous présenterons ensuite le modèle d'un nouveau type de capteur de gaz qui devrait permettre d'allier sensibilité et sélectivité. Pour cela nous illustrerons le formalisme utilisé pour calculer le tenseur diélectrique sur le cas du graphite. Puis nous étudierons la physisorption de petites molécules sur les nanotubes. Enfin nous appliquerons ce formalisme pour calculer la variation relative de constante diélectrique due à l'adsorption d'une ou plusieurs molécules de gaz sur un nanotube. Les résultats seront alors comparés aux résultats expérimentaux de l'équipe de A. M. Rao [77][78], ce qui permettra de conclure quant aux perspectives de ce nouveau type de capteur.

Chapitre 2 Modèle d'interactions dipolaires

2.1. Introduction

De nombreux articles expérimentaux [79][80][81] ont été consacrés à la polarisabilité du C_{60} et C_{70} isolés d'une part, puis à la permittivité des cristaux [82][83][84] de C_{60} et C_{70} dans des couches minces. Les modélisations des propriétés diélectriques de ces deux molécules, tant isolées que sous forme d'agrégats, sont aussi nombreuses que variées dans la littérature. En 1992, M. R. Pederson *et al.* [85] calculent la polarisabilité du C_{60} grâce à un modèle de fonctionnelle densité, et trouvent une valeur de $82,6 \text{ \AA}^3$ pour le C_{60} isolé et neutre. Ces mêmes auteurs ont également réalisé des calculs pour des fullerènes chargés, montrant un accroissement significatif de la polarisabilité moléculaire en fonction du nombre de charges. En 1996, J. P. Read [86] prévoit théoriquement l'existence d'une anisotropie de la polarisabilité moléculaire du C_{70} en traitant la molécule comme un diélectrique continu de forme sphéroïde creux. La polarisabilité moyenne ainsi obtenue est de 94 \AA^3 , avec une anisotropie $\alpha_{//}/\alpha_{\perp}$ de 1,045. Les valeurs expérimentales de la polarisabilité moyenne semblent plutôt tourner autour de 102 \AA^3 [80]. La polarisabilité des nanotubes a été également étudiée théoriquement de manière approfondie par L. X. Benedict *et al.* [74] avec des modèles de type liaisons fortes, par L. Jensen [87]([88] pour l'utilisation du modèle avec des agrégats de fullerènes et [89] pour l'application aux nanotubes de carbone) avec un modèle d'interactions dipolaires, mais la difficulté de réaliser des mesures expérimentales individuelles directes ne permet pas de comparaisons précises entre théorie et expérience. Tout juste peut-on s'assurer que les ordres de grandeur sont à peu près corrects. La plupart des modélisations montrent toutefois qu'ils possèdent une grande polarisabilité axiale [74][90]. Ainsi, la présence d'un champ électrique, même de faible intensité, crée de forts moments dipolaires suivant l'axe des nanotubes, ce qui peut permettre leur croissance orientée lors d'une synthèse sous champ électrique [90][91]. Ceci permet de disposer de « tapis » de nanotubes possédant des propriétés particulièrement intéressantes, pouvant faire l'objet d'applications [91].

Dans ce chapitre, nous présentons un modèle d'interactions dipolaires décrivant la polarisabilité moléculaire statique des fullerènes et nanotubes de carbone semi-conducteurs. Nous y montrerons comment les polarisabilités des nanotubes semi-conducteurs peuvent être calculées en résolvant une équation de type Lippmann-Schwinger sous sa forme auto-cohérente, et en s'appuyant sur un modèle d'interactions dipolaires entre dipôles induits localisés sur chaque atome de carbone (d'où l'inadéquation de ce modèle pour décrire un nanotube métallique à électrons π largement délocalisés). Comme de plus, étant donné la courbure des liaisons, les atomes de carbone des nanotubes et fullerènes possèdent une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 , notre

modèle est basé sur l'hypothèse de faible hybridation des orbitales sp^2 et sp^3 du carbone, ce qui est le cas pour des nanotubes de rayon suffisamment grand ($R \geq 0,5$ nm environ) dont la courbure locale est négligeable. Cette hypothèse nous permet de garder toujours les mêmes paramètres de polarisabilité atomique pour le carbone, sans tenir compte de la courbure locale et de la variation de l'hybridation des orbitales.

2.2. Approximation des dipôles induits discrets

La polarisabilité moléculaire statique des fullerènes et nanotubes est obtenue au moyen d'un modèle d'interactions dipôle-dipôle [92][93][94][95] en utilisant des polarisabilités atomiques anisotropes du carbone, inspirées de celle du graphite, provenant initialement de travaux non publiés de P. Senet (alors chercheur FNRS à Namur, maintenant professeur à Dijon) pour essayer de reproduire le spectre infra-rouge du fullerène.

$$\vec{\alpha}_C = \begin{pmatrix} \alpha_{C\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{C//} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{C//} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-1}$$

Ce tenseur est diagonal dans le repère local constitué de deux axes situés dans le plan des atomes de graphite et de la perpendiculaire à ce plan. Les deux composantes $\alpha_{C//}$ définissent la valeur de la polarisabilité dans le plan de la feuille de graphite, tandis que la composante unique $\alpha_{C\perp}$ est la polarisabilité perpendiculairement au plan de graphite (mais parallèle à l'axe C_6 du graphène...).

Dans le cas où la feuille est courbe (fullerènes, nanotubes) une matrice de rotation permet de passer du repère local (utilisant le plan des trois atomes plus proches voisins et sa normale) au repère global de la molécule [95].

$$\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) = R^t \begin{pmatrix} \alpha_{C\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{C//} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{C//} \end{pmatrix} R \quad \text{Eq. III-2}$$

où $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité atomique du carbone au sein des nanotubes et fullerènes. Composantes qui peuvent théoriquement différer légèrement de la polarisabilité du carbone dans une feuille de graphite, étant donné la courbure des liaisons, et par suite le changement d'hybridation des orbitales. Ce que nous mettrons à profit pour considérer $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$ comme des paramètres ajustables dans nos calculs préliminaires.

Pour déduire le tenseur de polarisabilité du nanotube entier à partir de celui de ses atomes, on va utiliser la réponse du nanotube à des champs tests, constants, uniformes et fictifs \vec{E}_0 , orientés successivement selon les trois axes principaux du nanotube, pour obtenir tour à tour les trois colonnes de $\vec{\alpha}_{mol}$. En effet, dans le cadre d'une description microscopique de la matière, chaque \vec{E}_0 induit sur chaque atome de carbone un champ local que l'on peut calculer de manière auto-cohérente en résolvant un système de N équations de type Lippmann-Schwinger :

$$\forall i = 1..N, \vec{E}(\vec{r}_i) = \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i}^N \vec{T}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{\alpha}_C(\vec{r}_j) \vec{E}(\vec{r}_j) \quad \text{Eq. III-3}$$

où \vec{r}_i, \vec{r}_j désignent la position des atomes de carbone i et j , N est le nombre total d'atomes de carbone dans la molécule et $\vec{T}^{(2)}$ est le propagateur électrostatique du vide que nous précisons par la suite.

La résolution de ce système de $3N$ équations scalaires à $3N$ inconnues nous donne alors les N champs locaux $\vec{E}(\vec{r}_i)$ correspondant à un \vec{E}_0 donné. La colonne correspondante de $\vec{\alpha}_{mol}$ est alors calculée grâce à l'égalité ci-dessous

$$\vec{P}_{mol} = \vec{\alpha}_{mol} \vec{E}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{E}(\vec{r}_i) \quad \text{Eq. III-4}$$

où N est le nombre d'atomes dans la molécule (ou les molécules s'il y en a plusieurs). En fait, dans la pratique, le tenseur de polarisabilité $\vec{\alpha}_{mol}$ est obtenu comme somme des N matrices (3×3) correspondant à la solution du système de matrice $\vec{A}(3N \times 3N)$ telle que $\vec{A}_{3(i-1)+\alpha, 3(j-1)+\beta} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - [\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{T}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)]_{\alpha\beta}$ avec un second membre constitué des N matrices 3×3 $\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i)$ empilées les unes au dessus des autres :

$$\begin{aligned} \vec{p}(\vec{r}_i) &= \vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i}^N \vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{T}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{p}(\vec{r}_j) \\ \Rightarrow \{\vec{p}(\vec{r}_i)\}_{i=1, \dots, N} &= \{\mathbf{1}_{3 \times 3} - \vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{T}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)\}_{i, j=1, \dots, N}^{-1} \{\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{E}_0(\vec{r}_i)\}_{i=1, \dots, N} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-5}$$

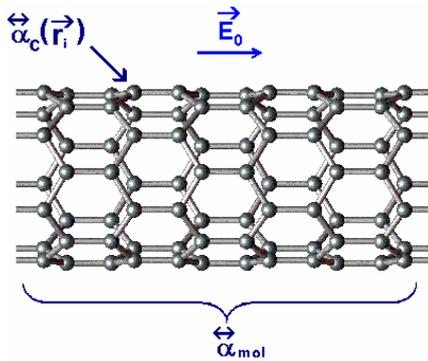


Fig. III-1 Principe de calcul de la polarisabilité moléculaire. On part de la connaissance de la polarisabilité atomique du carbone, $\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i)$, afin d'obtenir la polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}_{mol}$, par résolution du système de matrice $(3N \times 3N)$ avec un second membre $(3N \times 3)$.

Notons que ceci diffère légèrement du formalisme d'Applequist [96] utilisé par les chimistes (cf. Jensen *et al.* [97], F. Torrens [98 et références incluses]), dans le sens où l'on ne recourt jamais à aucune inversion de matrice.

Les composantes du tenseur de polarisabilité atomique du graphite, $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$, constituent deux paramètres dont l'ajustement permettra de lisser au mieux les valeurs expérimentales par nos courbes.

2.3. Expression du propagateur électrostatique

2.3.1. Expression classique

Dans l'hypothèse de dipôles ponctuels, le propagateur électrostatique dans le vide a pour expression :

$$\vec{T}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{\nabla} \otimes \vec{\nabla}' \left(-\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(\vec{r}-\vec{r}') \otimes (\vec{r}-\vec{r}') - |\vec{r}-\vec{r}'|^2 \mathbf{I}}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \right] \quad \text{Eq. III-6}$$

Ce qui donne, sous forme matricielle :

$$\vec{T}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \begin{pmatrix} 2\Delta x^2 - \Delta y^2 - \Delta z^2 & 3\Delta x\Delta y & 3\Delta x\Delta z \\ 3\Delta x\Delta y & 2\Delta y^2 - \Delta x^2 - \Delta z^2 & 3\Delta y\Delta z \\ 3\Delta x\Delta z & 3\Delta y\Delta z & 2\Delta z^2 - \Delta x^2 - \Delta y^2 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-7}$$

avec $\Delta x = x-x'$, $\Delta y = y-y'$ et $\Delta z = z-z'$, et les propriétés de symétrie :

$$\vec{T}^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = \vec{T}^{(2)}(\vec{r}', \vec{r}) = \vec{T}^{(2)}(\vec{r}-\vec{r}') = \vec{T}^{(2)}(\vec{r}'-\vec{r}) \quad \text{Eq. III-8}$$

2.3.2. Renormalisation du propagateur

Cependant, l'approximation de dipôles ponctuels n'est plus valable lorsqu'on veut calculer le champ électrique à proximité immédiate des atomes, ou au sein des nuages électroniques. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode de renormalisation du propagateur électrostatique [99], qui suppose une distribution gaussienne de polarisabilités locales,

$$\vec{p}(\vec{r}_i) = \vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \int \frac{1}{\pi^{3/2}a^3} e^{-\left(\frac{\vec{r}-\vec{r}_i}{a}\right)^2} \vec{E}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Eq. III-9}$$

où a est une distance caractérisant l'extension du nuage électronique.

Dans cette approximation, la réponse locale au champ électrique est donc le résultat d'un produit de convolution entre le champ et une distribution gaussienne de polarisabilités locales.

Ceci est en fait équivalent à utiliser un propagateur renormalisé (au sens où il ne diverge plus en $\vec{r} = \vec{r}'$), obtenu par convolution du propagateur valable pour des dipôles ponctuels avec la distribution gaussienne, ce qui donne :

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{T}_R^{(2)}(\vec{r}-\vec{r}') &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\left(3(\vec{r}-\vec{r}') \otimes (\vec{r}-\vec{r}') - |\vec{r}-\vec{r}'|^2 \mathbb{I} \right)}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} \right. \\ &\left. \left(\operatorname{erf} \left[\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{a} \right] - \frac{2}{\sqrt{\pi}a} |\vec{r}-\vec{r}'| e^{-\left[\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{a} \right]^2} \right) - \frac{4}{\sqrt{\pi}a^3} \frac{(\vec{r}-\vec{r}') \otimes (\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^2} e^{-\left[\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{a} \right]^2} \right] \end{aligned} \quad \text{Eq. III-10}$$

Comme on le verra ci-après, cette renormalisation permet d'éviter les « catastrophes de polarisabilité » (divergences artificielles de la polarisabilité de la molécule pour certaines valeurs de polarisabilité atomiques $\vec{\alpha}_C$ et des distances interatomiques (terme $\vec{\alpha}_C \overleftrightarrow{T}_R^{(2)}$)).

Il existe d'autres méthodes de renormalisation dans la littérature. Parmi les plus utilisées, la méthode de Thole [100] introduit dans l'expression du propagateur un paramètre v dépendant directement des polarisabilités des deux atomes interagissant. Le propagateur électromagnétique dans le vide renormalisé s'écrit alors :

$$\overleftrightarrow{T}_T^{(2)}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3v^4 (\vec{r}-\vec{r}') \otimes (\vec{r}-\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^5} - \frac{(4v^3-3v^4) \delta_{\vec{r},\vec{r}'}}{|\vec{r}-\vec{r}'|^3} \right] \quad \text{Eq. III-11}$$

avec $v = \frac{\vec{r}-\vec{r}'}{s}$ si $|\vec{r}-\vec{r}'| < s$ et $v = \mathbb{I}$ si $|\vec{r}-\vec{r}'| > s$, ce qui permet alors de retrouver le tenseur classique non renormalisé. s est appelé par B. T. Thole le *facteur d'échelle*, il dépend des polarisabilités atomiques des deux atomes interagissants :

$$s = C_d (\alpha(\vec{r}) \alpha(\vec{r}'))^{1/6} \quad \text{Eq. III-12}$$

Cette quantité a la dimension d'une longueur, et peut être relié physiquement aux rayons moyens des atomes placés en \vec{r} et \vec{r}' . C_d est un paramètre obtenu par B. T. Thole et vaut 1,662.

Ce formalisme permet également d'éviter les divergences des calculs mais ne sera pas utilisé dans la suite. Il est appliqué avec toutefois une légère variante par L. Jensen [87][97] pour décrire les nanotubes de carbone et les fullerènes. Entre autre, il introduit un couple externe de paramètres, $(\Phi(\vec{r}), \Phi(\vec{r}'))$, proportionnels aux moments du deuxième ordre des deux atomes considérés. De cette manière, le facteur d'échelle peut se mettre sous la forme $s = (\Phi(\vec{r}) \Phi(\vec{r}'))^{1/4}$, ce qui constitue selon Jensen le *modèle de Thole modifié* dans son mémoire. Jensen obtient des résultats corrects mais ses valeurs de polarisabilité sont un peu faibles pour les deux fullerènes car elles ne faisaient pas partie de l'ensemble de molécules qui lui avaient permis d'ajuster ses paramètres. L'avantage de notre modèle est d'utiliser les polarisabilités atomiques du carbone comme des paramètres à ajuster, adaptées aux structures de type fullerène. Ceci permet de retrouver le plus exactement les polarisabilités moléculaires du C_{60} et du C_{70} , puis de partir de ces bonnes bases pour étendre l'étude à des molécules plus importantes, telles que les nanotubes de carbone.

2.4. Systèmes périodiques

Dans le modèle additif le plus simple, la polarisabilité d'une molécule complexe est simplement la somme des polarisabilités des atomes ou des liaisons qui le constituent. Pour un nanotube, cela conduit à une polarisabilité proportionnelle à la longueur puisque le nombre d'atomes est proportionnel à la longueur. Plus les corrélations entre atomes seront faibles, mieux cette proportionnalité sera respectée. Par contre, dans le cas où les corrélations sont importantes, des effets coopératifs pourront augmenter la polarisabilité plus vite que linéairement, jusqu'à la portée de ces corrélations. Ainsi, dans le cas d'un nanotube métallique parfait, les corrélations à longue portée des électrons délocalisés dans l'orbitale moléculaire π géante devraient donner une polarisabilité axiale proche de celle d'un tube métallique creux (L. D. Landau [101])

$$\frac{\alpha_{ii}}{L} = \frac{L^2}{24 \left[\ln \left(\frac{L}{R} \right) - 1 \right]} \left[1 + \frac{4/3 - \ln(2)}{\ln \left(\frac{L}{R} \right) - 1} \right] \quad \text{Eq. III-13}$$

Cette formule est utilisée dans un papier de E. Joselevich et C.M. Lieber [90] afin d'obtenir la polarisabilité par unité de longueur des nanotubes métalliques présents dans l'échantillon de la synthèse CVD, à partir de la connaissance de leurs dimensions.

La polarisabilité axiale des nanotubes métalliques diverge donc quand $L \rightarrow \infty$ à cause de sa variation en $L^3 / \ln(L)$. Ces nanotubes possèdent cependant une limite finie de la polarisabilité transverse par unité de longueur, car l'augmentation de la longueur du nanotube augmente linéairement le nombre total de dipôles, mais ne change pas leur distance transversale. On peut donc logiquement supposer que l'augmentation résultante

de la polarisabilité transverse va être linéaire en L , pour $L \rightarrow \infty$, où l'on peut négliger les effets bidimensionnels dûs aux interactions surfaciques entre dipôles.

Par contre, étant donné la portée limitée des interactions dipôle-dipôle, les nanotubes semi-conducteurs possèdent une limite transverse et axiale des composantes du tenseur de polarisabilité. Le calcul de la limite pour $L \rightarrow \infty$ est particulièrement utile pour apprécier notre approche de la longueur de "saturation" de la polarisabilité avec des calculs sur des nanotubes de longueur variable. Il peut donc être utile de déterminer la limite infinie de la polarisabilité des nanotubes par unité de longueur.

En effet, pour des tubes infinis, l'existence d'une périodicité axiale implique que le champ induit doit avoir la même périodicité (théorème de Bloch), ce qui permet de réaliser la sommation sur tous les atomes en deux temps : pour chaque atome d'une période, on somme le propagateur de tous les autres atomes équivalents dans les autres périodes (les polarisabilités et les champs sont identiques pour tous ces atomes et se factorisent donc). Il n'y a plus ensuite qu'à résoudre le système précédent limité aux N_{per} atomes de la période avec un nouveau propagateur

$$\vec{T}_{\infty}^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} \vec{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i - \vec{r}_j - \ell \vec{t}) \quad \text{Eq. III-14}$$

où \vec{t} est la période de translation du tube

Nous avons donc remplacé la matrice $3N \times 3N$ par une matrice beaucoup plus petite $3N_{per} \times 3N_{per}$, où N_{per} est le nombre de sites atomiques contenus dans une période du nanotube.

2.5. Obtention des paramètres du modèle

2.5.1. Importance de la renormalisation

Les trois seuls paramètres du modèle d'interactions dipolaires sont le paramètre de renormalisation a , caractérisant l'extension du nuage électronique et les éléments diagonaux du tenseur de polarisabilité atomique du carbone, $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$. Pour les unités utilisées et leur valeur dans le système universel, voir le tableau en annexe, page 175.

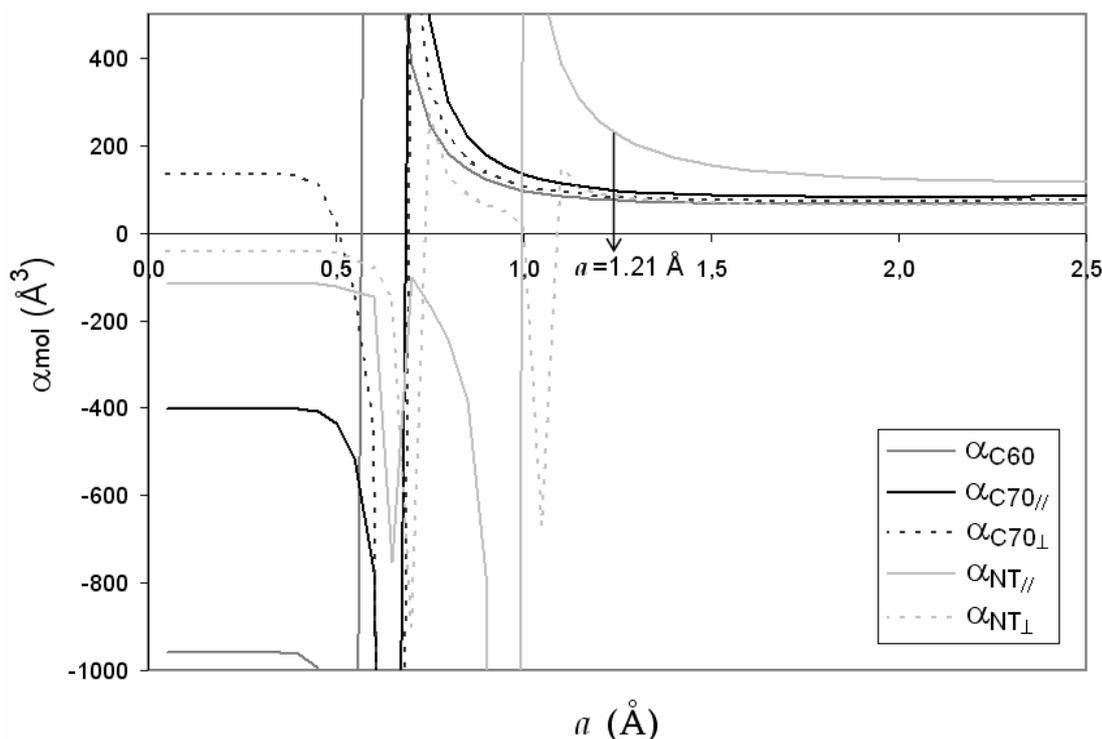


Fig. III-2 Variations de la polarisabilité du C_{60} , du C_{70} et d'un nanotube (10,0) de 18,72 Å de longueur, en fonction du paramètre de renormalisation a , pour $\alpha_{C//} = 2,47 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{C\perp} = 0,86 \text{ \AA}^3$, mettant en évidence des divergences pour $a < 1,15 \text{ \AA}$.

En ce qui concerne le paramètre de renormalisation, nous l'avons fixé à 1,21 Å de manière à tenir compte de l'hybridation des deux orbitales s et p pour former la liaison σ entre deux atomes de carbone. À noter que cette valeur de 1,21 est du même ordre de grandeur que le paramètre $\sigma = 2^{-1/6}d_{cc} = 1,28 \text{ \AA}$ du potentiel de Lennard-Jones entre atomes de carbone dans le graphite. De plus, le graphique de la Fig. III-2 montre que pour $a = 1,21 \text{ \AA}$, les polarisabilités de quelques structures carbonées ne présentent plus de divergences. En revanche, il ne serait pas physique de prendre une valeur proche ou supérieure à la distance entre atomes de carbone, étant donné la signification de ce paramètre.

Il est important de noter que les trois paramètres du modèle, a , $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$, sont liés. C'est-à-dire que si a est modifié, les polarisabilités atomiques du carbone doivent être recalibrées de manière à donner toujours les bonnes valeurs de polarisabilité des fullerènes et nanotubes. Pour une valeur inférieure à 0,5 Å, ce paramètre n'influence quasiment pas les polarisabilités moléculaires obtenues. La zone d'influence de ce paramètre se situe entre 0,5 Å et 1,5 Å (cf. Fig. III-3). Les changements sont alors très importants, avec une modification de plusieurs dizaines de pourcents des polarisabilités moléculaires, d'autant plus importante que les polarisabilités atomiques sont grandes.

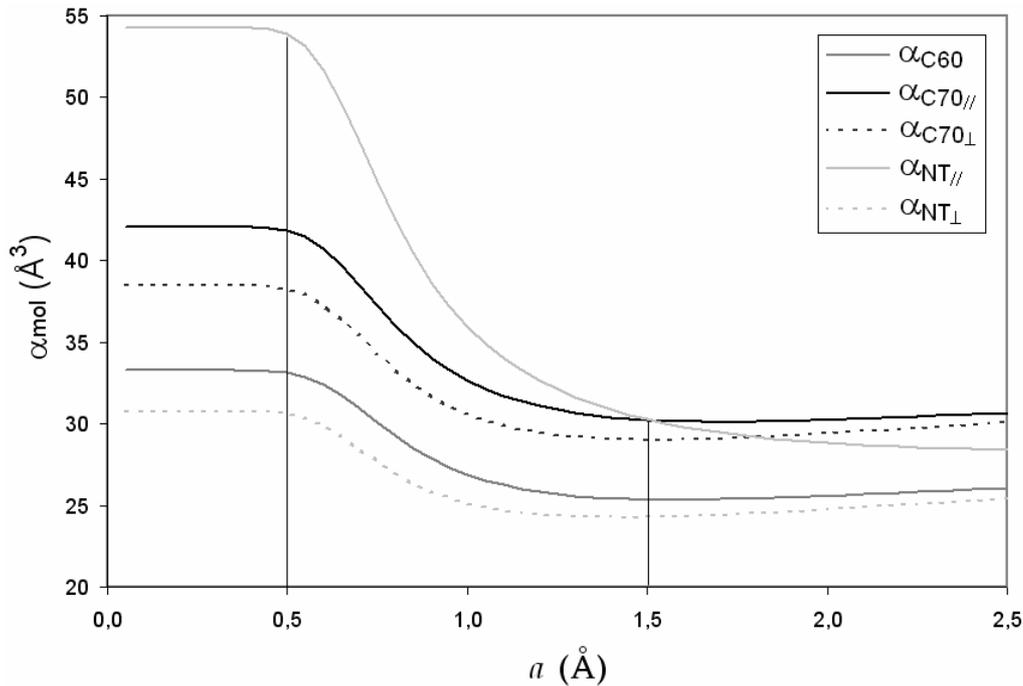


Fig. III-3 Variations de la polarisabilité du C_{60} , du C_{70} , et d'un nanotube (10,0) de 18,72 Å de longueur en fonction du paramètre de renormalisation a , pour $\alpha_{C//} = \alpha_{C\perp} = 0,5 \text{ \AA}^3$. L'absence de divergences pour ces faibles valeurs de polarisabilités atomiques nous permet d'apprécier l'influence directe du paramètre de renormalisation sur les polarisabilités moléculaires.

Une première étude de la polarisabilité du C_{60} en fonction des paramètres de polarisabilité atomique, $\alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp}$, réalisée sans, puis avec renormalisation, met en évidence l'amélioration significative apportée. Bien qu'il ne soit pas physique de faire varier ces deux paramètres, puisqu'il n'y a théoriquement qu'une seule bonne valeur, cette étude nous permet de visualiser les éventuelles catastrophes de polarisabilité qui subsisteraient après renormalisation. En effet, même si ces deux paramètres seront fixés une fois pour toute à la fin de cette section, il est primordial de vérifier que leur valeur ne se situe pas à la limite d'une divergence, ce qui pourrait induire la présence ponctuelle de catastrophes de polarisabilité dans le cas de systèmes de tailles différentes, et fausser ainsi certains résultats théoriques.

Dans le cas des fullerènes, les valeurs de polarisabilité obtenues au-delà de la catastrophe de polarisabilité restent négatives, ce qui s'explique par une trop grande importance du champ dépolarisant, qui polarise les atomes de carbone à la place du champ extérieur, ce qui n'est pas physique du tout.

L'apparition des divergences est fortement liée à la géométrie des structures moléculaires. Par exemple, pour un nanotube donné, sans renormalisation du propagateur et avec des polarisabilités atomiques trop importantes, les divergences

apparaissent à certaines longueurs de tube, longueurs qui dépendent des polarisabilités atomiques du carbone, ainsi que du type d'interaction mis en jeu.

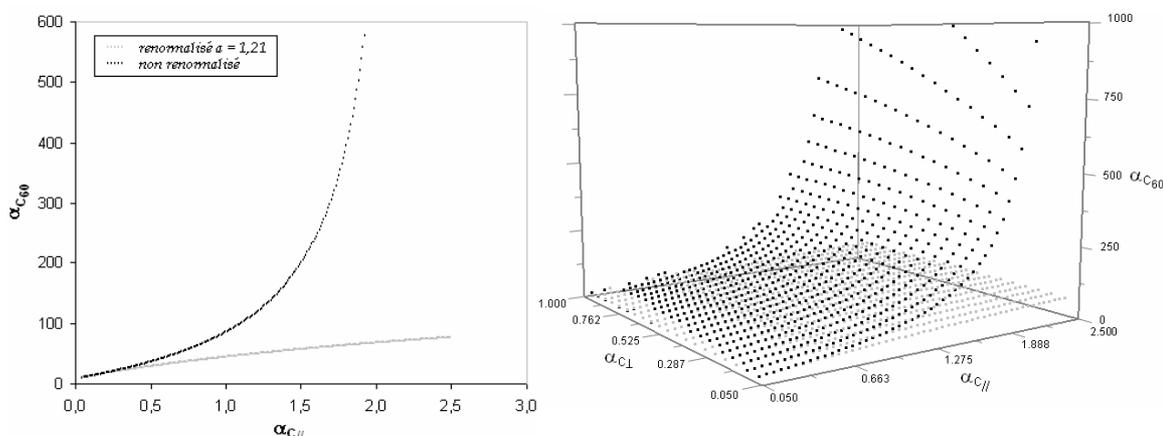
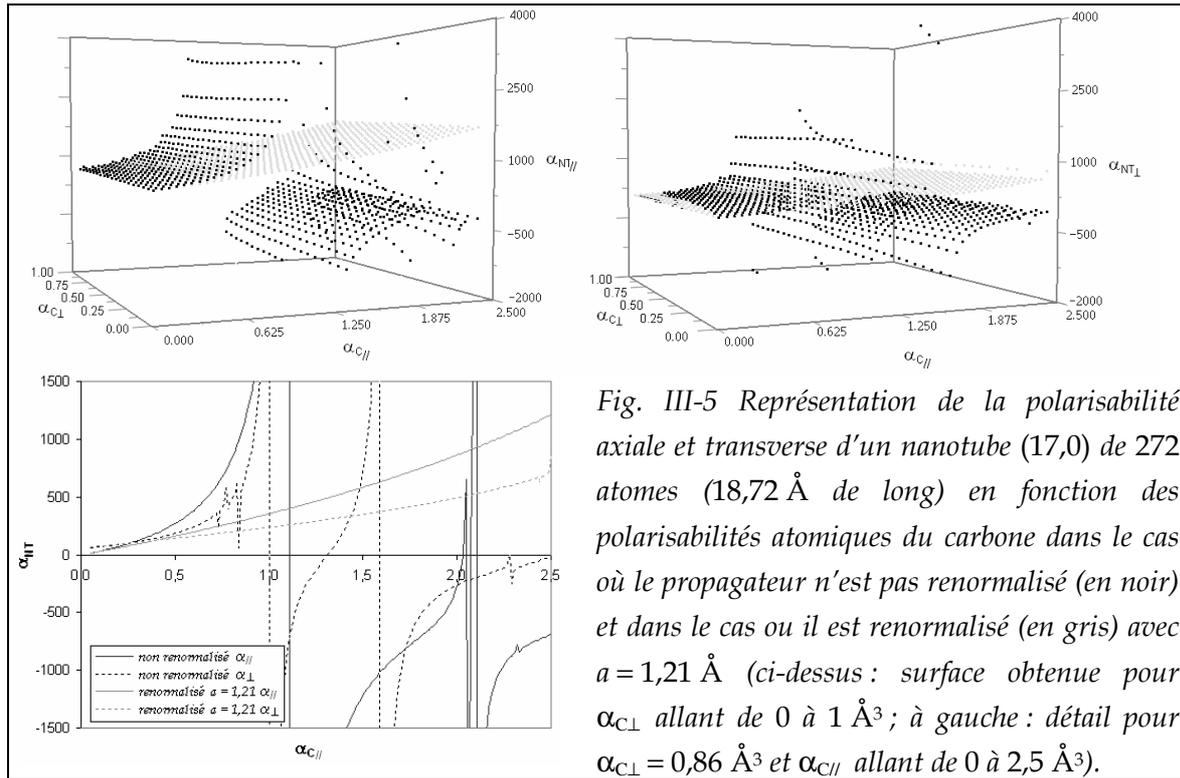


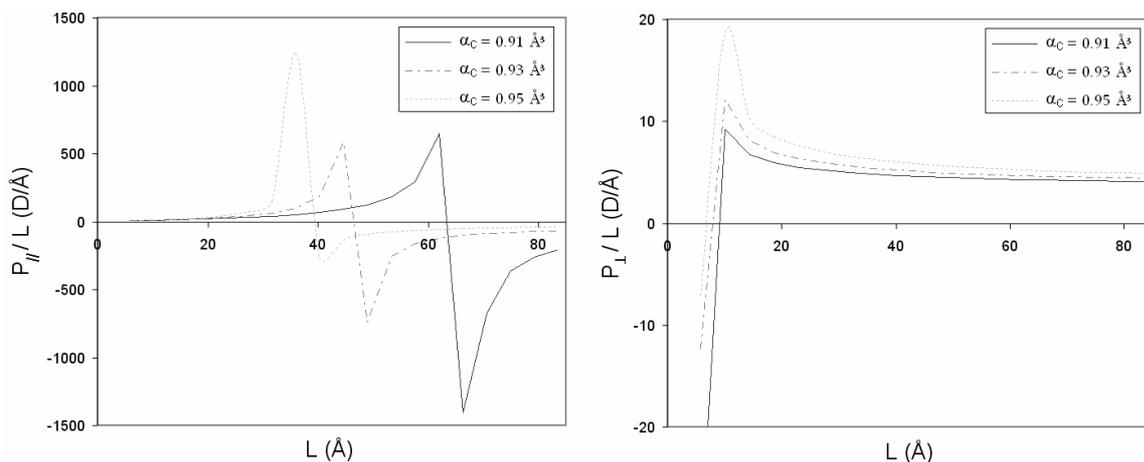
Fig. III-4 Représentation de la polarisabilité du C_{60} en fonction des polarisabilités atomiques du carbone dans le cas où le propagateur n'est pas renormalisé (en noir) et dans le cas où il est renormalisé (en gris) avec $a = 1,21 \text{ \AA}$ (à gauche : détail pour $\alpha_{C\perp} = 0,86 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{C||}$ allant de 0 à $2,5 \text{ \AA}^3$; à droite, surface obtenue pour $\alpha_{C\perp}$ variant également de 0 à 1 \AA^3).

Dans le cas des nanotubes de carbone, la renormalisation limite encore mieux les divergences de la polarisabilité moléculaire en fonction des polarisabilités atomiques, particulièrement nombreuses et importantes pour les trois composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire. Les polarisabilités atomiques du carbone peuvent donc être choisies de manière à reproduire le plus fidèlement possible les polarisabilités moléculaires expérimentales des fullerènes et nanotubes, quand on disposera également de valeurs expérimentales pour ces derniers.

La polarisation axiale, issue d'interactions entre dipôles majoritairement alignés pour les faibles longueurs (selon les coupes transverses du tube essentiellement), dans une configuration défavorable à l'exaltation de l'interaction, ne diverge donc pas. En revanche, pour une longueur grande devant le rayon du tube, les dipôles qui interagissent sont majoritairement alignés (selon l'axe du tube), dans une configuration favorable à l'exaltation de l'interaction dipolaire. Si les dipôles individuels sont trop forts, le champ dépolarisant devient supérieur en valeur absolue au champ extérieur, alors le dipôle change de sens dans le nanotube et s'oriente suivant le champ dépolarisant. Cette inversion est précédée de la divergence.



Pour la polarisation transverse, la divergence apparaît pour des longueurs plus petites car les dipôles sont alors contenus dans un anneau et le champ dépolarisant des voisins (donc dans une configuration parallèle défavorable, selon l'axe du tube) n'est pas encore contrebalancé par la forte interaction transverse sur la paroi parallèle au champ électrique extérieur, qui va dans le sens de l'exaltation de l'interaction.



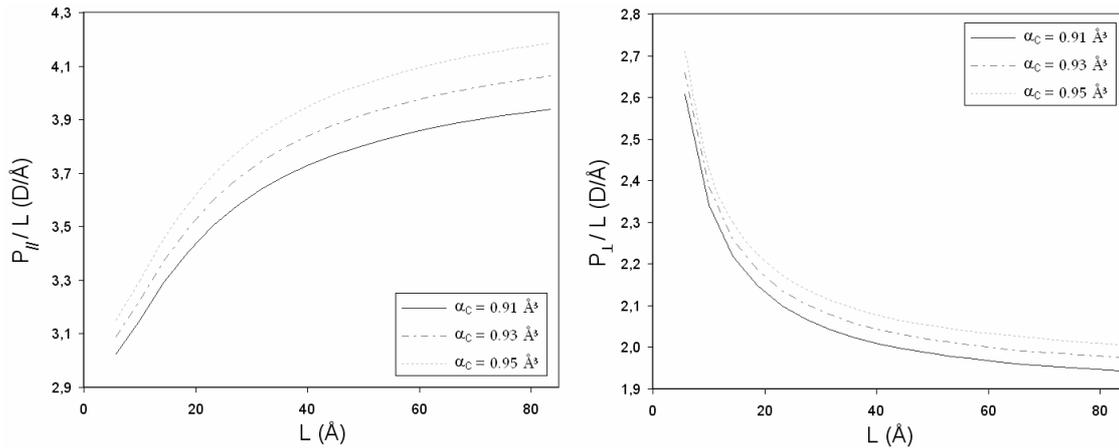


Fig. III-7 Polarisation axiale et transverse d'un nanotube (10,0) en fonction de la longueur, pour trois valeurs de polarisabilité atomique du carbone, avec la renormalisation gaussienne du propagateur.

2.5.2. Polarisabilité des nanotubes infinis en fonction de $\alpha_{C||}$ et $\alpha_{C\perp}$

Nous allons maintenant étudier l'influence des couples de polarisabilités atomiques ($\alpha_{C||}, \alpha_{C\perp}$), sur les polarisabilités calculées pour des tubes infinis, avec des conditions aux limites périodiques (cf § 2.4 page 33). Les résultats et conclusions qui en découleront permettront d'affiner les liens qui existent entre la polarisabilité atomique du carbone, et les composantes des tenseurs de polarisabilité des nanotubes. En effet, les conditions périodiques permettent de s'affranchir des effets de bord et de faciliter l'exploitation et l'interprétation des résultats.

L'étude a porté sur trois nanotubes différents (8,0), (13,0), et (20,0), avec les polarisabilités atomiques $\alpha_{C||}$ allant de 0,10 à 2,60 Å³, et $\alpha_{C\perp}$ allant de 0,05 à 1,5 Å³.

On voit bien sur la Fig. III-8 que la polarisabilité moléculaire axiale par unité de longueur des nanotubes infinis est quasiment indépendante de la valeur de polarisabilité orthoradiale du carbone ($\alpha_{C\perp}$), surtout pour les valeurs moyennes de polarisabilité atomique planaire ($\alpha_{C||} < 2,5$ Å³). Ce résultat est logique étant donné que la polarisabilité axiale est principalement issue de l'interaction entre dipôles selon l'axe (dépendant de $\alpha_{C||}$ seulement), le champ électrique transverse étant très faible et n'intervenant que localement.

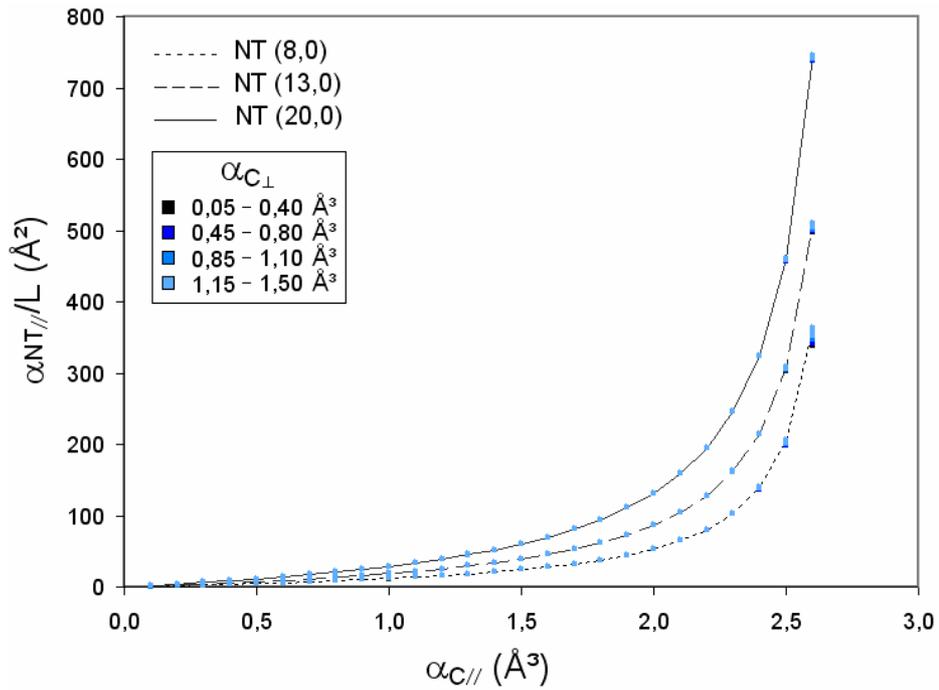


Fig. III-8 Variation de la polarisabilité axiale par unité de longueur pour trois nanotubes infinis, un (8,0), un (13,0), et un (20,0). Les niveaux de teinte des points indiquent les valeurs de la polarisabilité atomique $\alpha_{C\perp}$.

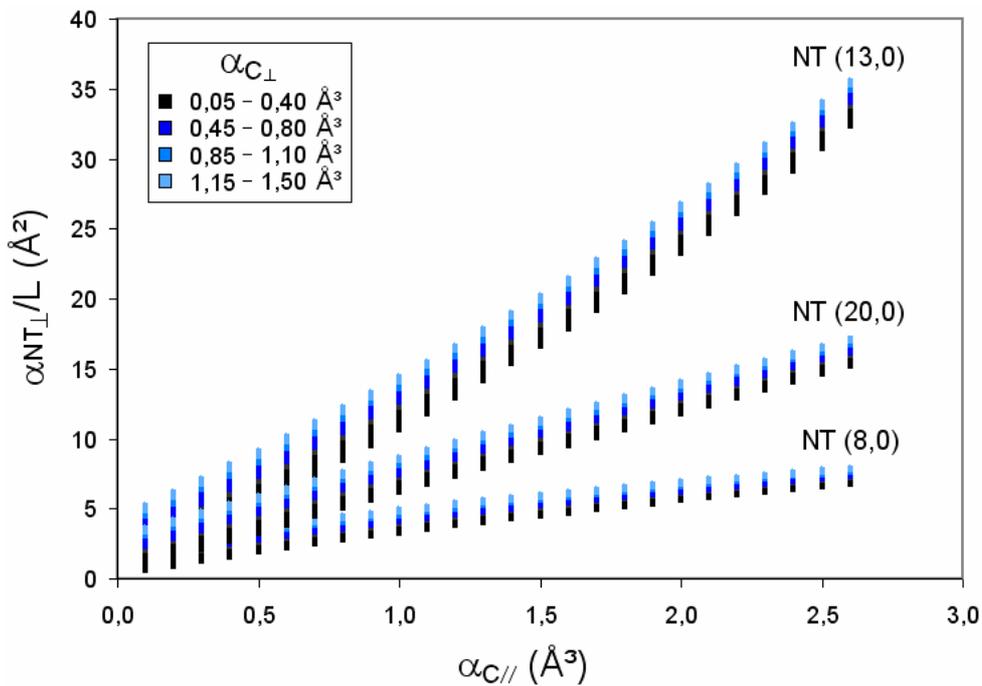


Fig. III-9 Variation de la polarisabilité transverse par unité de longueur pour trois nanotubes infinis, un (8,0), un (13,0), et un (20,0). Les niveaux de teinte des points indiquent les valeurs de la polarisabilité atomique $\alpha_{C\perp}$.

En revanche, la polarisabilité moléculaire transverse par unité de longueur dépend également de la polarisabilité orthoradiale du carbone car les deux composantes du tenseur de polarisabilité du graphite interviennent équiprobablement dans le tenseur local de polarisabilité atomique du carbone à la surface du tube (celui qui tourne avec la surface du nanotube).

Ces résultats sont essentiels dans la mesure où le seul paramètre qui joue vraiment dans la polarisabilité axiale des nanotubes est la polarisabilité planaire du graphite. Cela signifie que dans les perspectives d'amélioration du modèle, la connaissance expérimentale simultanément des polarisabilités axiales et des longueurs de nanotubes semi-conducteurs permettrait de calibrer avec précision au moins la polarisabilité planaire du carbone dans les nanotubes

2.5.3. Obtention des polarisabilités atomiques effectives du carbone

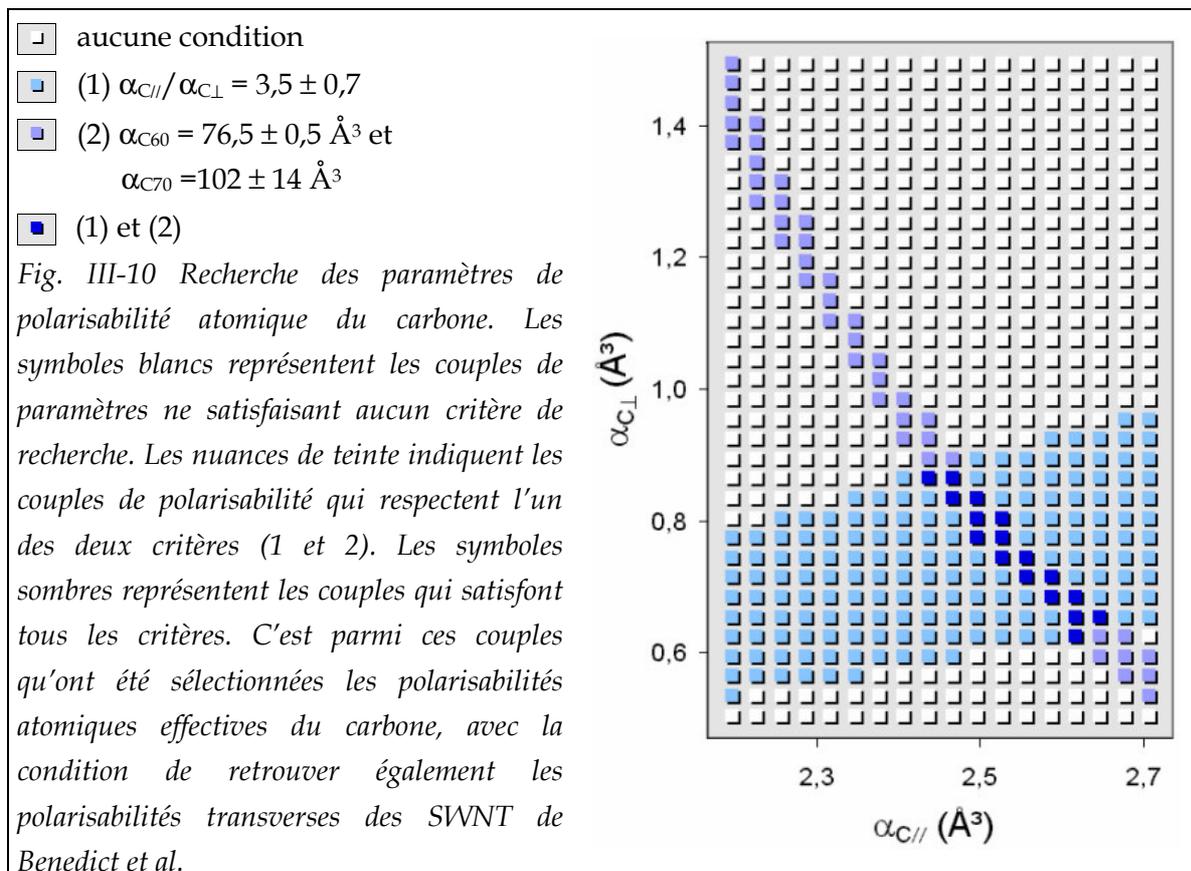
L'optimisation des deux paramètres de polarisabilité atomique du carbone, $\alpha_{C||}$ et $\alpha_{C\perp}$, a été réalisée suivant quatre critères, par ordre de priorité :

- L'obtention de la valeur expérimentale pour le C_{60} , soit $76,5 \text{ \AA}^3$ [102], ou nous avons supposé une plus petite marge d'erreur que l'expérience, soit $0,5 \text{ \AA}^3$.
- L'obtention de la polarisabilité du C_{70} , dans les marges d'erreur de l'expérience, soit $(102 \pm 14) \text{ \AA}^3$ [80].
- L'obtention des polarisabilités transverses par unité de longueur de Benedict *et al.* [74] pour les tubes semiconducteurs.
- Un rapport $\alpha_{C||}/\alpha_{C\perp}$ le plus proche possible de 3,5 en accord avec la valeur utilisée par Karapetian *et al.* [103], inspirée des travaux de J. C. Phillips [104].

Karapetian *et al.* [103] utilisent cette valeur pour obtenir la polarisabilité atomique statique du carbone dans le graphène. Ils en déduisent ainsi le couple de valeurs ($\alpha_{C||} = 1,995 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{C\perp} = 0,57 \text{ \AA}^3$) qu'ils utilisent ensuite dans leur modèle d'interactions dipolaires non-renormalisé. On verra que ces valeurs sont assez proches des nôtres, la différence pouvant provenir de la renormalisation. Ils comparent ensuite l'énergie d'adsorption d'agrégats de molécules d'eau sur une surface de graphène obtenue dans ce modèle, avec la valeur obtenue pour un modèle isotrope, et ne constatent pas de différences significatives. Notons toutefois que la valeur de J. C. Phillips provenait de relations existantes entre les énergies de gap des orbitales σ et π , et du rapport des contribution des électrons π et σ dans la permittivité diélectrique statique du graphite. Ces relations aboutissent au calcul de la polarisabilité planaire du graphène. Une mesure dans

le domaine optique fournit la composante transverse de polarisabilité du graphène, ce qui permet d'en évaluer le rapport d'anisotropie. Bien sûr, ce calcul est réalisé dans le domaine optique, mais comme nous ne disposons pas d'autres données, nous tenterons en dernier lieu de nous rapprocher de ce rapport, tout en sachant que les critères d'obtention des valeurs expérimentales et théoriques de polarisabilité moléculaire des fullerènes et nanotubes seront les critères les plus pertinents de notre étude.

La recherche des bons couples de paramètres de polarisabilité a été effectuée en faisant varier $\alpha_{C//}$ de 2,20 à 2,71 Å³ et $\alpha_{C\perp}$ de 0,5 à 1,5 Å³ (d'autres études plus grossières ont été préalablement effectuées dans des plages plus grandes). Les couples de valeurs retenus dans un premier temps sont ceux pour lesquels nous obtenons des polarisabilités compatibles avec l'expérience pour les fullerènes (surtout le C₆₀ dont la valeur est connue avec plus de précision que pour le C₇₀). Ensuite, une deuxième sélection a permis de ne conserver que les couples de polarisabilités aboutissant aux polarisabilités moléculaires transverses par unité de longueur de Benedict *et al.* pour les nanotubes (*n,0*) testés. Seul le couple de valeurs dont le rapport était le plus proche possible de 3,5, et donnant également une polarisabilité moléculaire moyenne correcte pour le C₇₀, a été retenu pour les modélisations ultérieures.



$\alpha_{C_{II}}$ [Å ³]	$\alpha_{C_{\perp}}$ [Å ³]	$\frac{\alpha_{C_{II}}}{\alpha_{C_{\perp}}}$	$\alpha_{C_{60}}$	$\alpha_{C_{70}}$	(10,0)		(11,0)		(13,0)		(16,0)		(19,0)	
					$\alpha_{//}/L$	α_{\perp}/L								
Expérience. et <i>Benedict et al.</i>			76,5	102	174,7	10,3	171,6	12,1	292,4	15,8	445,5	22,4	651,1	30,2
2,20	0,50	4,40	67,1	79,3	104,24	9,21	114,25	10,69	134,36	13,93	164,64	19,44	195,02	25,65
2,35	1,07	2,20	76,5	90,0	155,02	10,14	169,40	11,77	198,38	15,37	242,21	21,52	286,29	28,52
2,47	0,86	2,87	76,6	90,3	236,21	10,32	257,07	12,02	299,39	15,79	363,80	22,32	428,86	29,82
2,53	1,10	2,30	79,9	94,13	314,29	10,64	340,36	12,40	393,75	16,30	475,72	23,08	558,98	30,92

Tab. III-1 Exemple de polarisabilités moléculaires obtenues pour quelques valeurs de polarisabilités atomiques, montrant une bonne correspondance entre les valeurs obtenues pour le couple (2,47, 0,86), les valeurs expérimentales pour les fullerènes, et les polarisabilités transverses issues du modèle de liaisons fortes de Benedict et al.

Les paramètres retenus pour le modèle d'interactions dipolaires sont les suivants :

a [Å]	$\alpha_{C_{II}}$ [Å ³]	$\alpha_{C_{\perp}}$ [Å ³]
1,21	2,47	0,86

Tab. III-2 Paramètres retenus pour la modélisation.

Avec ce modèle, les valeurs de polarisabilités moléculaires des fullerènes C₆₀ et C₇₀ sont en accord avec les grandeurs expérimentales (Tab. III-3), conformément à l'objectif que nous nous étions fixé :

molécule	$\alpha_{//}$ [Å ³]	α_{\perp} [Å ³]	$\langle \alpha \rangle$ [Å ³]	$\langle \alpha_{\text{exp}} \rangle$ [Å ³]
C ₆₀	76,56	76,56	76,56	(76,5 ± 8)
C ₇₀	100,60	85,13	90,29	(102 ± 14)

Tab. III-3 Polarisabilités moléculaires du C₆₀ et C₇₀.

Le rapport $\alpha_{C_{II}} / \alpha_{C_{\perp}}$ est de 2,87, ce qui n'est pas trop éloigné du rapport de 3,5 que nous souhaitons atteindre, tout en donnant les meilleures valeurs possibles pour les polarisabilités moléculaires des nanotubes et fullerènes. Il est impossible, avec le modèle d'interactions dipolaires, de retrouver exactement les valeurs de Benedict et al. pour la polarisabilité axiale. Ceci s'explique par le fait que le modèle de liaisons fortes permet une certaine délocalisation des électrons, même pour les nanotubes semi-conducteurs dont la délocalisation est limitée et ne permet pas la conduction. Cette délocalisation, même partielle, augmente la réponse du tube à un champ électrique, et par conséquent sa polarisabilité axiale, plus rapidement que dans le cas du modèle d'interactions dipolaires.

Ce couple de valeurs a été utilisé pour toutes les études statiques de propriétés diélectriques réalisées, sauf dans le cas de l'étude des propriétés mécaniques des nanotubes étant donné des problèmes d'instabilités de calculs. Les valeurs qui ont été prises en compte sont :

a [Å]	$\alpha_{C//}$ [Å ³]	$\alpha_{C\perp}$ [Å ³]
1,21	2,25	0,80

Tab. III-4 Paramètres retenus pour la modélisation des propriétés électromécaniques des nanotubes de carbone.

Ces valeurs permettent d'optimiser la structure moléculaire des nanotubes mono-parois, avec le potentiel de Tersoff-Brenner, sans divergence du code de calcul. Elles donnent encore des valeurs acceptables de polarisabilité moléculaire.

$\alpha_{C//}$ [Å ³]	$\alpha_{C\perp}$ [Å ³]	$\frac{\alpha_{C//}}{\alpha_{C\perp}}$	α_{C60}	α_{C70}	(10,0)		(11,0)		(13,0)		(16,0)		(19,0)	
					$\alpha_{//}/L$	α_{\perp}/L								
Expérience. et <i>Benedict et al.</i>			76,5	102	174,7	10,3	171,6	12,1	292,4	15,8	445,5	22,4	651,1	30,2
2,25	0,80	2,81	72,0	84,8	117,8	9,66	129,0	11,2	151,5	14,6	185,5	20,4	219,6	26,9

Tab. III-5 Polarisabilités moléculaires obtenues avec les polarisabilités atomiques utilisées pour le modèle électromécanique des nanotubes.

Chapitre 3 Polarisabilité des agrégats de fullerènes et des nanotubes de carbone, en fonction de leurs caractéristiques géométriques

3.1. Introduction

Les valeurs de polarisabilité des fullerènes C_{60} et C_{70} sont obtenues parfois en phase gazeuse [79][80] ou dans des couches minces déposées sur substrats [82][83][84]. Dans ce dernier cas, la polarisabilité moléculaire est dérivée de la constante diélectrique expérimentale par la relation de Clausius-Mossotti. Étant donné la symétrie quasi-sphérique du C_{60} , le tenseur de polarisabilité moléculaire résultant est quasiment isotrope. La valeur expérimentale de la polarisabilité du C_{60} isolé, mesurée par déviation d'un jet moléculaire, est de $76,5 \pm 8 \text{ \AA}^3$ [102]. L. Jensen *et al.* [97] trouvent une polarisabilité de $77,5 \text{ \AA}^3$ pour le C_{60} isolé en utilisant un modèle d'interactions dipolaires. Dans les couches minces, cette valeur est de 79 \AA^3 [84] à 83 \AA^3 [105] selon certains auteurs, ou de 83 à 93 \AA^3 [106]. Le C_{70} , qui possède un axe principal du fait de sa forme allongée, possède un tenseur de polarisabilité anisotrope comportant deux composantes distinctes, une composante axiale et deux composantes transverses identiques. La valeur moyenne de la polarisabilité moléculaire du C_{70} en phase gazeuse est de $102 \pm 14 \text{ \AA}^3$ [80], en couche mince, elle est, selon les auteurs, de 97 \AA^3 [84] à $103,5 \text{ \AA}^3$ [105], voire $107,2 \text{ \AA}^3$ selon A. F. hebard *et al.* [107] (valeur tirée de la *Master Thesis* de L. Jensen [87]).

Dans cette section, nous avons tenté de retrouver ces valeurs expérimentales en calculant les polarisabilités du C_{60} et du C_{70} isolés ou sous forme d'agrégats $(C_{60})_N$, ou $(C_{70})_N$ (on se rapproche des conditions de couche mince mais sans le substrat). Cette étude nous permet d'estimer la contribution supplémentaire provenant des voisins dans les valeurs issues de la formule de Clausius-Mossotti dont même ceux qui l'utilisent s'accordent pour penser qu'elle n'est qu'une approximation relativement grossière dans le cas des fullerènes. On pourrait ainsi voir s'il est possible de réconcilier les valeurs moyennes des deux types de mesures effectuées

3.2. Polarisabilité des agrégats de fullerènes C_{60} et C_{70}

Les polarisabilités des molécules de C_{60} et de C_{70} isolées, obtenues avec le couple de valeurs $(\alpha_{C_{||}}, \alpha_{C_{\perp}})$ choisi, sont évidemment dans les marges d'erreurs des valeurs expérimentales obtenues par déflexion de jets moléculaires, étant donné que les polarisabilités atomiques du carbone ont été calibrées de manière à retrouver ces grandeurs expérimentales (cf Tab. III-1).

Pour former les agrégats, les centres des fullerènes ont été placés sur les points d'un réseau cubique faces centrées (cfc) (cf Tab. III-6). La polarisabilité moléculaire du C₆₀ et C₇₀ au sein de ces petits agrégats, comportant au maximum 55 molécules, a été étudiée afin de vérifier la justesse de notre modèle.

Les orientations des C₆₀ sont calculées aléatoirement car à température ambiante, au delà d'environ 260 K [108], l'effet d'orientation disparaît au sein du cristal moléculaire. Dans le cas du C₇₀, des effets d'orientations corrélées ont pu être observées à basse température, mais à température ambiante, le cristal a une structure cfc et les effets d'orientation de la molécule, pourtant plus disymétrique que le C₆₀, n'existent pas au delà de 360 K. En deçà de 270 K, les molécules de C₇₀ cristallisent dans un système rhombohédrique. Entre 270 et 340 K, on observe une transition de phase entre la maille rhombohédrique et la maille cubique [109]. Cependant, la phase rhombohédrique est métastable et subira en quelques jours une transition vers la phase cubique plus stable [110].

Nous avons donc choisi de modéliser l'agrégat de C₇₀ par une phase cfc dont les molécules sont orientées aléatoirement. Néanmoins, d'autres études [111] montrent une possible anisotropie persistante, même à température ambiante, avec un effet d'orientation partielle de l'axe moléculaire principal selon la direction <111> du cristal cubique. C'est pourquoi nous avons également réalisé une simulation avec un agrégat de 55 C₇₀ en rotation libre autour de leur axe principal dirigé selon cette direction <111>, ce qui représente le cas limite en terme d'orientation. Tous les calculs d'orientations aléatoires ont été réalisés sur un échantillon de 40 rotations. Ce qui permet d'estimer l'écart-type des mesures. En revanche, les centres de masse des fullerènes ont été gardés immobiles. Les paramètres géométriques que nous avons utilisé pour caractériser les agrégats de fullerènes sont présentés dans le tableau ci-dessous, la Fig. III-11 donne un aperçu de leur représentation spatiale.

molécule	réseau	a [Å]	N
C ₆₀	cfc	14,2063 ^a	55
C ₇₀	cfc	14,9700 ^b	55

Tab. III-6 Structure moléculaire des agrégats de C₆₀ et de C₇₀, avec a le paramètre de la maille cristalline, a : [112], b : [113].

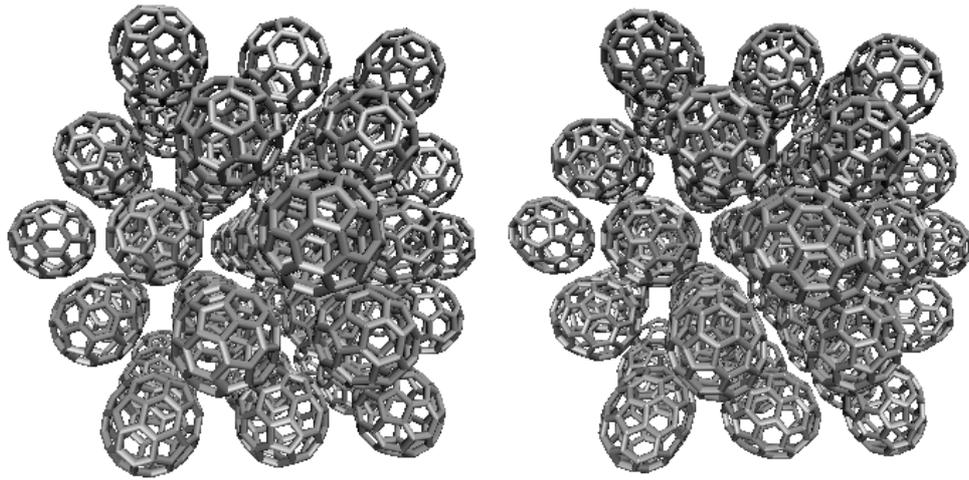


Fig. III-11 Représentation des agrégats de C_{60} (à gauche) et de C_{70} (à droite), de structure cfc.

C_{60}	$82,32 \pm 0,06$
C_{70} rotation libre	98 ± 7
C_{70} rotation selon $\langle 111 \rangle$	98 ± 6
$\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$	$1,19 \pm 0,09$
<i>Couches minces</i>	
Mesures optiques : ellipsométrie et réflexion/transmission [84]	
C_{60}	79,0
C_{70}	97,0
$\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$	1,23
Spectroscopie électronique de perte d'énergie [105]	
C_{60}	83,0
C_{70}	103,5
$\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$	1,25

Tab. III-7 Polarisabilités moléculaires moyennes du C_{60} et C_{70} (\AA^3) situés aux centres des agrégats, avec, pour le C_{70} , soit une rotation aléatoire selon les trois angles d'Euler, soit une rotation aléatoire avec l'axe principal dirigé selon la direction $\langle 111 \rangle$ du cristal. Les moyennes sont effectuées sur 40 orientations aléatoires successives. Les résultats sont comparés avec les grandeurs expérimentales dans des couches minces.

Les valeurs de polarisabilité obtenues dans le cas d'une molécule placée au centre d'un agrégat (Tab. III-7) sont très proches des valeurs expérimentales de couches minces.

La molécule centrale possède un tenseur de polarisabilité moléculaire diagonal, du fait de la symétrie du voisinage. Les tenseurs des autres molécules ne sont pas diagonaux et les composantes non-diagonales deviennent d'autant plus importantes que l'on se rapproche du bord de l'agrégat, étant donné la forte asymétrie de polarisation.

La rotation aléatoire des molécules de C_{60} n'influence que peu les composantes des tenseurs de polarisabilité moléculaire, ainsi qu'en témoigne la faible marge d'erreur résultant des orientations aléatoires. Dans le cas du C_{70} , les tenseurs de polarisabilité moléculaires dépendent davantage des orientations des molécules étant donné leur anisotropie. Lors de la rotation aléatoire des molécules, la variation des composantes du tenseur dans la base globale est à l'origine d'une plus grande incertitude.

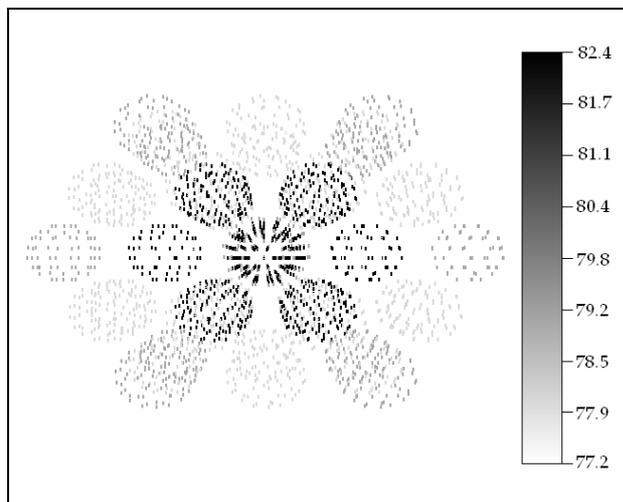


Fig. III-12 Polarisation moyenne (en \AA^3) des molécules de C_{60} (obtenue à partir de la sommation des dipôles élémentaires dans chaque molécule) au sein de l'agrégat comportant 55 molécules, et montrant sa décroissance du centre vers l'extérieur. Quelques C_{60} les plus périphériques bénéficient d'une diminution de l'effet dépolarisant des voisins et voient leur polarisation légèrement augmenter par rapport à leurs voisins immédiats.

Les modèles théoriques décrivant la polarisabilité moléculaire du C_{60} et du C_{70} isolés aboutissent à des valeurs particulièrement disparates ([80] et références incluses, [114]), variant du simple au double. La plupart des résultats issus de modélisations quantiques *ab initio* s'éloignent sensiblement des valeurs expérimentales, à part le calcul SCF (*Self consistent field*) à base STO 6-31++G. Par contre, notons que le modèle utilisant des polarisabilités de liaisons donne de bons résultats, dans les marges d'incertitude expérimentales. On peut noter que P. A. Gravil *et al.* trouvent une valeur de $77,3 \text{ \AA}^3$ avec un modèle d'interactions dipolaires non renormalisé, en prenant des polarisabilités atomiques du carbone différentes des nôtres ($\alpha_{C||} = 0,865 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{C\perp} = 3,000 \text{ \AA}^3$). Cependant, en utilisant les paramètres de l'article de P. A. Gravil *et al.* (sans renormalisation du propagateur) pour décrire les agrégats de C_{60} et de C_{70} , avec des molécules disposées suivant des orientations aléatoires, nous avons obtenu d'importantes divergences particulièrement sensibles à l'orientation des molécules au sein de l'agrégat. Certaines d'entre elles affichant des polarisabilités supérieures à 300 \AA^3 localement, d'autres présentant des composantes diagonales négatives. De plus, la renormalisation du propagateur nous a imposé de changer les paramètres de polarisabilité initialement utilisés par P. A. Gravil *et al.* car ils ne donnaient plus les bonnes valeurs de polarisabilité moléculaire suite à la renormalisation, et provoquaient de nombreuses divergences dans les calculs. Les paramètres que nous avons choisis permettent entre autres d'éviter ces instabilités, et semblent donc bien adaptés pour décrire les structures carbonées semi-conductrices.

Théorie	$\alpha(C_{60})$ (Å ³)	$\alpha(C_{70})$ (Å ³)	$\alpha(C_{60}) / \alpha(C_{70})$
Hartree-Fock itérative couplée (base STO-3G)	45,6	57,0	1,25
Hamiltonien de Pariser-Parr-Pople	49,4	63,8	1,29
Interactions monopôle-dipôle	60,8	73,3	1,21
Calculs semi-empiriques (MNDO/PM3)	63,9	79,0	1,24
SCF <i>ab initio</i> (base 6-31 + + G)	75,1	89,8	1,20
Réponse linéaire de liaisons fortes	77,0	91,6	1,19
Modèle de polarisabilités de liaisons	89,2	109,2	1,22
Hamiltonien de valence effective	154,0	214,3	1,39
Modèle de couche diélectrique sphérique ^a	53,3		
Modèle d'interactions dipolaires ^b	77,3		

Tab. III-8 Résultats théoriques tirés de l'article de I. Compagnon et al. [80] pour les polarisabilités statiques moyennes du C_{60} et du C_{70} . a : [115], b : [93].

Compte tenu de simplifications par des facteurs de calibration identiques entre les deux expériences, le rapport $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60})$ est mesuré par le groupe de Lyon avec une incertitude bien meilleure que sur $\alpha(C_{60})$ ou $\alpha(C_{70})$. Malheureusement, la valeur trouvée, $1,33 \pm 0,03$ [80], est largement supérieure à toutes les autres estimations, tant théoriques qu'expérimentales. Par contre, si l'on se restreint aux autres résultats expérimentaux, l'accord théorie-expérience est bien meilleur.

Nos calculs donnent un rapport de 1,18 pour les fullerènes isolés et de 1,19 pour les valeurs en agrégats, plus proche des résultats expérimentaux obtenus en couches minces. Une partie de la polarisabilité des fullerènes isolés est due à la délocalisation partielle de l'orbitale moléculaire π sur toute la surface de la molécule, ce dont notre modèle ne tient pas compte. Ce léger rapprochement de notre rapport de polarisabilités de fullerènes agrégés avec les valeurs de couches minces peut peut-être s'expliquer par le fait que les interactions entre fullerènes dans un agrégat sont uniquement dipolaires (il n'y a pas d'échange d'électrons entre fullerènes, et la délocalisation de l'orbitale moléculaire π reste cantonnée sur chaque molécule individuellement). Ceci augmente la part d'interactions dipolaires dans le rapport, ce qui bénéficie à notre modèle.

3.3. Polarisation des nanotubes de carbone

Le même modèle a été utilisé pour décrire la polarisabilité de nanotubes $(n, 0)$ semi-conducteurs, pour des rayons allant de 5 à 16 Å, et des longueurs allant de quelques angströms à un peu plus de 350 Å. Nous avons également étudié l'impact du nombre de parois sur la polarisabilité, ce qui nous a permis de montrer l'écrantage dû à la première paroi des tubes multi-parois.

3.3.1. Polarisabilité axiale des nanotubes mono-paroi

La polarisabilité axiale des nanotubes étudiés montre un comportement initial en L^β avec $1 \leq \beta \leq 2$ pour des longueurs de l'ordre de 50-100 Å. Elle atteint ensuite progressivement un seuil (comportement linéaire en L) vérifié par les calculs avec la périodisation des nanotubes (cf § 2.4 page 33). La forme des courbes s'interprète aisément en considérant qu'en dessous d'une certaine longueur L_0 , la portée effective des interactions dipolaires dépasse la taille du tube. Considérons un atome i au centre du tube, l'augmentation de la longueur rajoute des termes d'interactions dipolaires sur i , en augmentant à la fois le dipôle apparent et le nombre de ces dipôles, d'où l'évolution plus rapide que l'évolution linéaire. Puis la polarisabilité axiale par unité de longueur atteint un seuil pour une certaine longueur de convergence, au-delà de laquelle l'influence sur l'atome i des dipôles supplémentaires devient négligeable car ils sont situés trop loin.

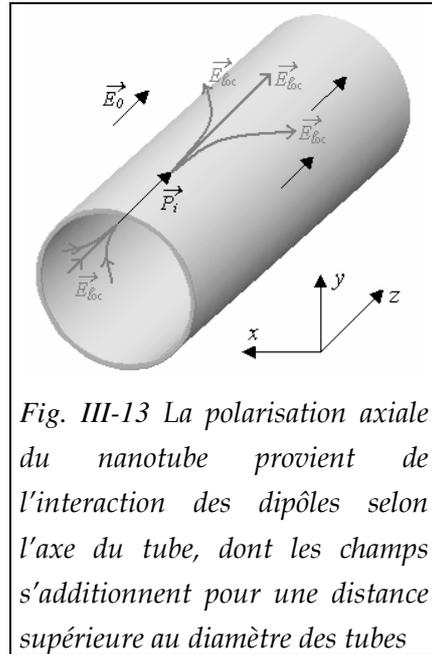


Fig. III-13 La polarisation axiale du nanotube provient de l'interaction des dipôles selon l'axe du tube, dont les champs s'additionnent pour une distance supérieure au diamètre des tubes

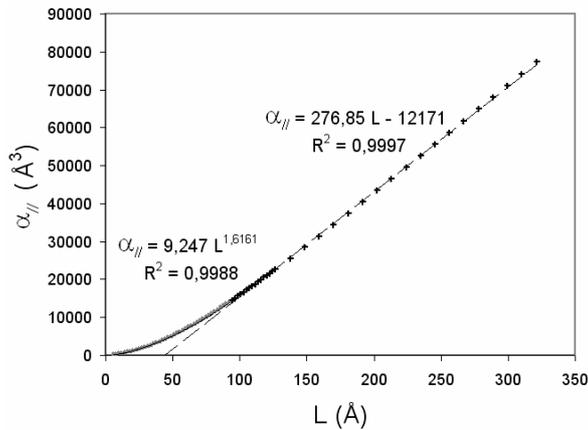


Fig. III-14 Polarisabilité axiale d'un nanotube (14,0) en fonction de la longueur. Mise en évidence d'une variation en L^β de la polarisabilité moléculaire, pour les petites valeurs de L (entre 90-100 Å de long), due au fait que la portée effective des interactions dipolaires dépasse la longueur du tube.

On retrouve classiquement ce genre de comportement pour les chaînes de polymères comportant des doubles liaisons conjuguées, où la polarisabilité axiale des chaînes varie en N^β où N est le nombre d'atomes de carbone que contient la chaîne, ce qui revient au même avec la longueur des tubes, elle aussi proportionnelle au nombre d'atomes de carbone. Par exemple, M. Bianchetti *et al.* [116] montrent avec des méthodes *ab initio* de type TDLDA appliquées à des chaînes polyacétyléniques, que la polarisabilité axiale de la chaîne suit une loi en puissance 2,2 du nombre d'atomes de carbone que contient la chaîne, tandis que Y. Luo *et al.* [117] trouvent, pour des chaînes polyéthyléniques de formule $C_{2n}H_{2n+2}$, une loi en $N^{1,45}$ en utilisant des méthodes *ab initio*

de type RPA. Ce comportement est décrit en détails par K. D. Bonin et V. V. Kresin dans leur ouvrage « Electric dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters », chapitre 3 pp. 61-62 [118].

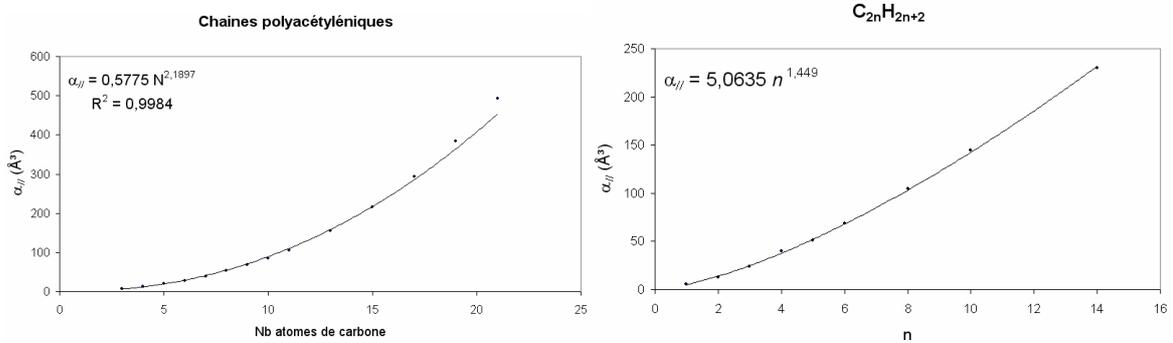


Fig. III-15 Polarisabilité axiale de chaînes polyacétyléniques (à gauche) et polyéthyléniques (à droite) en fonction du nombre d'atomes de carbone (à gauche) ou de l'indice n (à droite). Ces courbes ont été faites par nos soins à partir des résultats de M. Bianchetti et al., [116], et de Y. Luo et al. [117].

Cette comparaison avec les chaînes de polymères carbonnées montre à quel point les nanotubes les plus courts possèdent des similitudes importantes avec des structures carbonnées uni-dimensionnelles.

De plus, ce comportement est typique des matériaux semi-conducteurs et isolants, étant donné la localisation des électrons, qui ne peuvent migrer très loin sous l'effet d'un champ extérieur, et créer un dipôle à l'échelle moléculaire. La polarisation axiale provient de l'interaction des dipôles alignés avec l'axe du tube. Pour une longueur supérieure au diamètre du tube, les dipôles induits sont majoritairement alignés, dans une configuration favorable à la polarisation.

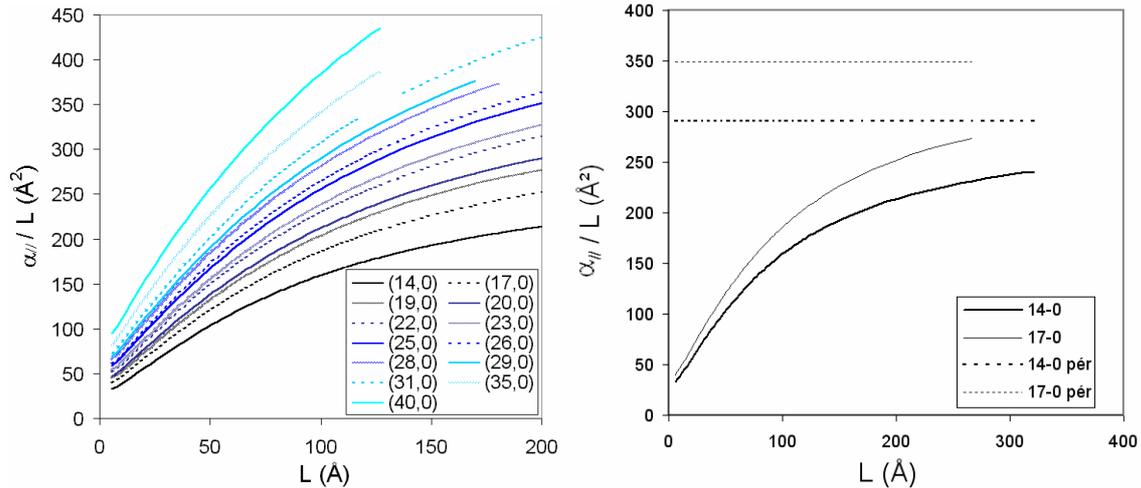


Fig. III-16 Polarisabilité axiale par unité de longueur de nanotubes $(n,0)$, $n = 14, \dots, 40$, en fonction de leur longueur. Le calcul périodique pour les nanotubes $(14,0)$ et $(17,0)$ met en évidence la lente convergence vers une valeur finie.

La longueur caractéristique L_0 a été définie comme étant l'abscisse du point d'intersection entre la tangente à l'origine de la courbe $\alpha_{||} / L = f(L)$, et la limite infinie de la polarisabilité par unité de longueur.

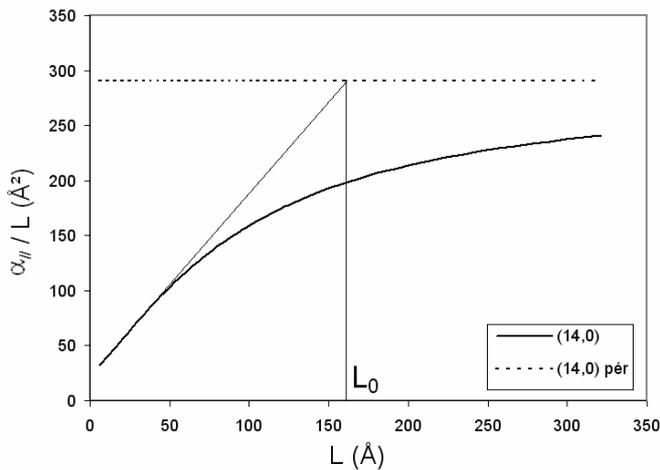


Fig. III-17 La longueur caractéristique L_0 est définie comme étant l'abscisse du point d'intersection entre la tangente à l'origine et la limite de polarisabilité axiale par unité de longueur, calculée pour une longueur infinie (exemple pour un tube $(14,0)$).

Cette dimension renseigne sur les dimensions minimales que doit avoir le nanotube pour que le calcul périodique de sa polarisabilité par unité de longueur soit valable. Elle renseigne également sur l'erreur systématique qui serait faite en utilisant uniquement la pente, obtenue avec le calcul périodique, avec une ordonnée à l'origine nulle pour calculer la polarisabilité d'un tube fini. Au-delà de cette longueur, la polarisabilité axiale est quasiment linéaire en L (elle est donc linéaire par rapport à la surface du nanotube, c'est à dire par rapport au nombre d'atomes N qu'il contient), mais aussi en R comme nous le verrons au paragraphe sur les lois phénoménologiques. Cette longueur L_0 tend vers une limite d'environ 183 \AA pour les plus grands rayons. Un nanotube dont le couple (R, L) est supérieur à $(13 \text{\AA}, 183 \text{\AA})$ pourra être modélisé par un

calcul périodique d'interactions dipolaires. Physiquement, plus les dimensions du tube augmentent, plus la courbure locale de la surface de graphène devient négligeable. Au-delà d'une certaine taille, elle n'est plus perçue localement et la polarisabilité devient donc une fonction affine du volume du tube considéré, en considérant un volume de cylindre creux (cf. § 3.3.4).

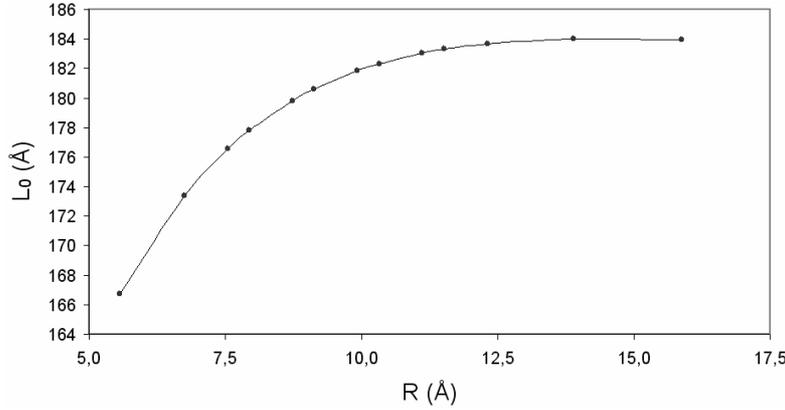


Fig. III-18 Représentation du seuil L_0 en fonction du rayon des nanotubes.

Nous avons vu que la polarisabilité axiale des nanotubes métalliques peut être décrite par la formule d'un cylindre métallique creux (L. D. Landau [101]) :

$$\frac{\alpha_{//}}{L} = \frac{L^2}{24 \left[\ln\left(\frac{L}{R}\right) - 1 \right]} \left[1 + \frac{4/3 - \ln(2)}{\ln\left(\frac{L}{R}\right) - 1} \right] \quad \text{Eq. III-15}$$

Contrairement aux tubes semi-conducteurs, la délocalisation des électrons peut concerner l'ensemble du tube, et faire diverger la polarisabilité d'un nanotube métallique. Dans ce cas, on a donc $L_0 \rightarrow \infty$.

Cependant, les nanotubes expérimentaux peuvent avoir des défauts qui limitent la délocalisation des électrons en deçà d'une certaine longueur dite de cohérence, de l'ordre de quelques μm . Ce phénomène peut être vérifié expérimentalement lors de la croissance orientée sous champ des nanotubes de carbone. L'amplitude δ_E des vibrations thermiques observées par Y. Zhang *et al.* [119] est en effet très petite, de l'ordre de $0,57 \mu\text{m}$ pour des tubes d'environ $20 \mu\text{m}$ de long et 1 nm de rayon, et elle est liée à la polarisabilité axiale du nanotube par la formule $\delta_E = L\sqrt{k_B T / \alpha_{//} E^2}$, où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et E le champ électrique auquel est soumis le nanotube. En utilisant la formule du Landau, nous avons calculé la longueur effective qu'aurait le nanotube, dont la polarisabilité axiale donnerait cette amplitude de vibration, pour un champ de 1 V.Å^{-1} et une température de croissance de 1173 K . Nous obtenons numériquement une valeur de $3 \mu\text{m}$, inférieure à la longueur du tube, ce qui est du même ordre de grandeur que la longueur de cohérence.

3.3.2. Polarisabilité transverse des nanotubes mono-paroi

La polarisabilité transverse des nanotubes étudiés est linéaire en L pour une longueur supérieure à une centaine d'Angström environ. La diminution de la polarisabilité par unité de longueur, constatée pour les petites valeurs de L , est la conséquence de l'augmentation de champ dépolarisant dans le tube par suite de l'augmentation de longueur.

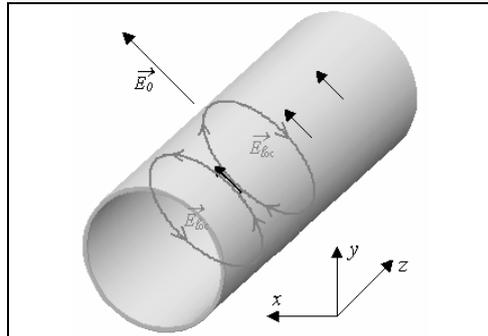


Fig. III-19 La polarisation transverse du nanotube provient de l'interaction des dipôles transverse du nanotube, majoritairement parallèles non alignés entre eux, dont les champs se contrarient mutuellement.

En effet, les dipôles supplémentaires, consécutifs à une augmentation de longueur, intervenant dans le calcul de la polarisabilité transverse sont majoritairement parallèles non alignés, ce qui représente la configuration géométrique la moins favorable car le champ créé par chaque dipôle sur ses voisins contribue à diminuer la valeur de champ ressenti. Cependant, contrairement à la polarisabilité axiale, au-delà d'une centaine d'Angström seulement, l'effet n'est plus perceptible et la polarisabilité transverse par unité de longueur demeure constante (dépendance linéaire en L)

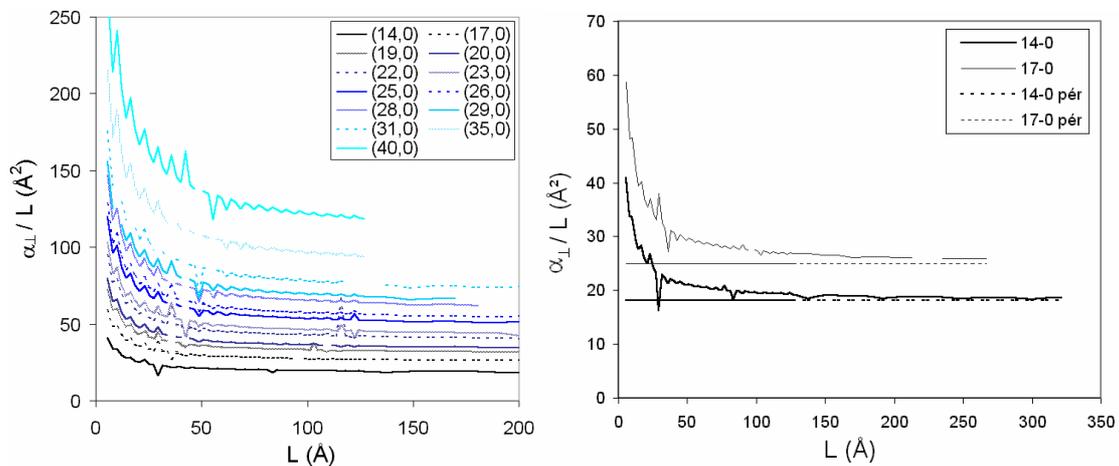


Fig. III-20 Polarisabilité transverse par unité de longueur de nanotubes $(n,0)$, $n = 14, \dots, 40$, en fonction de leur longueur. Les calculs avec des conditions aux limites périodiques pour les nanotubes $(14,0)$ et $(17,0)$, mettent en évidence la convergence vers une valeur finie.

L'action du champ dépolarisant selon la direction du champ extérieur est mise en évidence par l'étude du champ macroscopique (moyenne sur tous les atomes du champ électrique microscopique local), en fonction de la longueur des tubes, pour différentes valeurs de rayon. Les résultats sont présentés dans la Fig. III-21 et montrent dans le cas de

la polarisabilité transverse que plus la longueur des tubes augmente, plus les dipôles sont parallèles non alignés entre eux, et par conséquent plus le champ dépolarisant est important. On observe donc une diminution rapide du champ macroscopique transverse lorsque la longueur augmente, surtout pour les tubes les plus courts. Le champ macroscopique devient même inférieur au champ extérieur (rapport inférieur à 1), à partir d'une certaine longueur, pour les tubes de plus petit rayon, à cause de la promiscuité entre dipôles parallèles non alignés.

En revanche, plus la longueur augmente, plus le champ macroscopique axial est exalté, jusqu'à atteindre cinq à six fois la valeur du champ extérieur à partir d'une certaine longueur. En effet, plus la longueur augmente, plus les dipôles qui s'ajoutent en bout de tube sont alignés avec tous les autres dipôles élémentaires du tube, ce qui accroît le champ interne du tube selon son axe. On note également qu'il est presque toujours supérieur au champ extérieur, sauf pour des tubes inférieurs à environ 6 Å de long. Cette étude confirme les hypothèses énoncées ci-dessus et dans le cas des divergences (§ 2.5.1), et souligne le phénomène d'exaltation axiale dans les nanotubes de carbone, dû à leur quasi-unidimensionalité

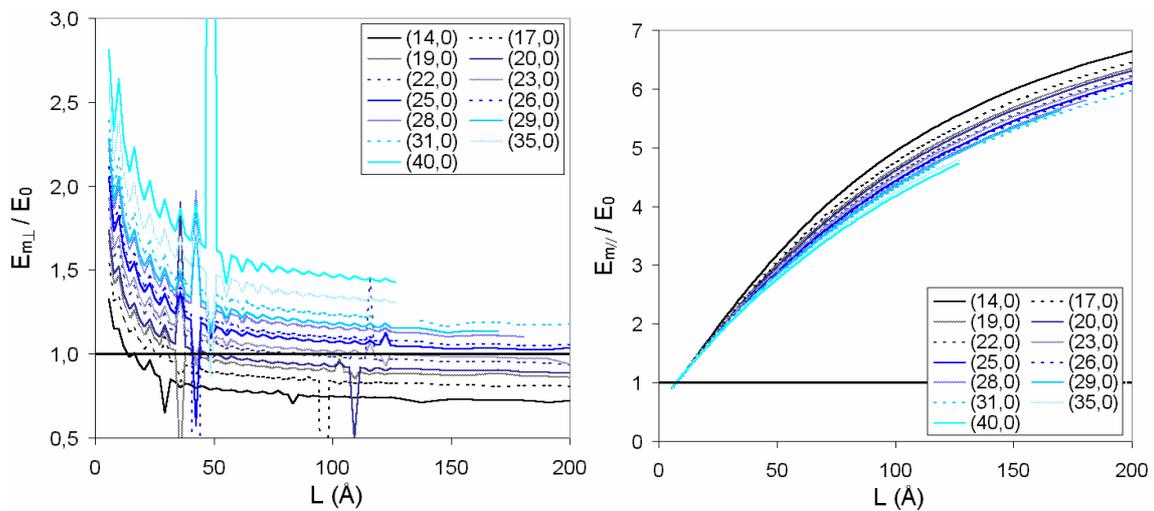


Fig. III-21 Champ macroscopique transverse (à gauche) et axial (à droite) normalisé par rapport au champ extérieur, en fonction de la longueur de tubes $(n,0)$, pour $n=14, \dots, 40$.

La polarisabilité axiale des nanotubes de carbone est supérieure voire très supérieure à leur polarisabilité transverse. L'étude du rapport $\alpha_{//}/\alpha_{\perp}$ pour des tubes infinis, traités avec des conditions aux limites périodiques (Fig. III-22) montre que les tubes les plus fins sont aussi ceux dont le rapport est le plus élevé, témoignant une forte anisotropie axiale.

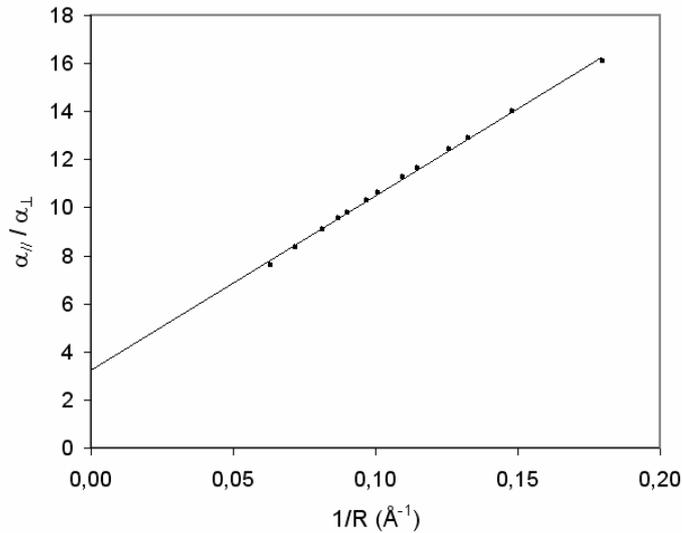


Fig. III-22 Rapport entre les composantes axiales et transverses des polarisabilités de nanotubes $(n,0)$, $n=14, \dots, 40$, infinis, avec des conditions aux limites périodiques.

3.3.3. Polarisation volumique des nanotubes mono-paroi

La polarisabilité volumique α/V (sans unités), est une grandeur intensive dans le cadre d'un modèle additif. Son étude met en relief l'influence directe des paramètres géométriques du nanotube. Le volume pris en compte dans les calculs est celui d'un cylindre creux d'épaisseur $d = 3,4 \text{ \AA}$ (épaisseur d'une feuille de graphite), $V = 2\pi RLd$.

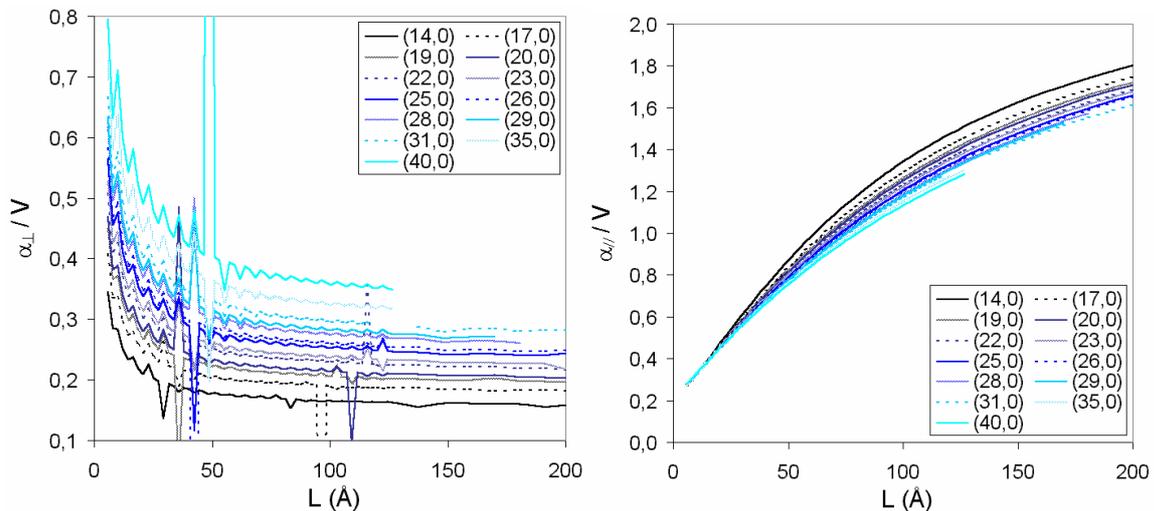


Fig. III-23 Polarisation des nanotubes (α/V) . La polarisation axiale dépend fortement de la longueur du tube au-delà de 300 \AA de long, et faiblement de leur rayon. À l'inverse, la polarisation transverse dépend essentiellement du rayon des tubes.

Cette étude montre que la composante axiale de polarisabilité dépend essentiellement de la longueur des tubes, avec un faible étalement des courbes selon le rayon. La composante transverse, au contraire, dépend surtout du rayon des tubes (cette composante double sa valeur pour un rayon 2,5 fois plus grand). La variation de la polarisabilité par unité de longueur pour une taille de tube de l'ordre de 50 Å (pour la composante transverse) jusqu'à plus de 200 Å (pour la composante axiale) témoigne d'une ordonnée à l'origine négative pour les courbes de polarisabilités en fonction de la longueur des tubes. Un nanotube est donc constitué de trois parties :

- les deux extrémités, dont la polarisabilité axiale suit une loi de variation en L^β avec $1 \leq \beta \leq 2$ sur plus de 200 Å pour la composante axiale, et dont la composante transverse par unité de longueur varie sur une cinquantaine d'Angström.
- La partie centrale du tube, caractérisée par une polarisabilité linéaire en L , vérifiée par le calcul périodique.

3.3.4. Lois phénoménologiques

Pour établir une loi générale de la polarisabilité des nanotubes mono-paroi en fonction de leurs paramètres géométriques, nous n'allons considérer que le cas limite des nanotubes infinis afin de s'affranchir des effets de bord. De plus, les tubes expérimentaux sont suffisamment grands (plusieurs micromètres en général) pour pouvoir être traités avec des conditions aux limites périodiques. Nous allons étudier la valeur de la polarisabilité par unité de longueur en fonction du rayon des tubes.

Nous avons vu précédemment que la polarisabilité axiale d'un nanotube est une fonction affine de la longueur, avec une ordonnée à l'origine non nulle. Cependant, la limitation de la taille des tubes que nous pouvons modéliser, par suite de la mémoire système également limitée, ne nous permet pas d'en apprécier précisément les valeurs numériques. Nous avons donc choisi de ne considérer que les polarisabilités par unité de longueur. Néanmoins, si l'on sait que ces ordonnées à l'origine, négatives, correspondent aux bouts des tubes de polarisabilité par unité de longueur plus faible que le milieu du tube, alors plus le tube devient long, plus « l'effet de bout » devrait devenir négligeable. Les résultats sont présentés dans le Fig. III-24.

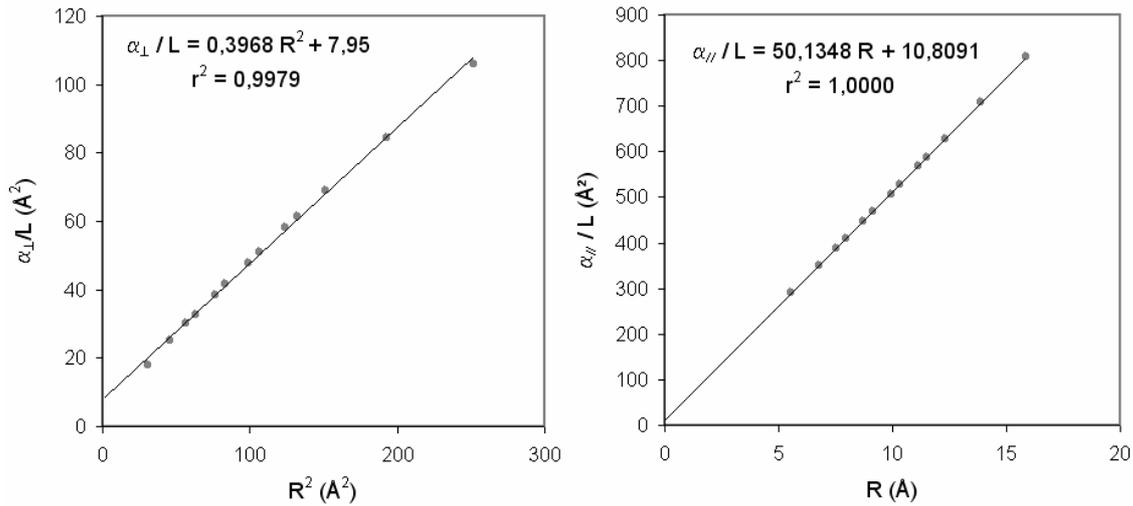


Fig. III-24 Polarisabilités transverse (à gauche) et axiale (à droite) par unité de longueur, en fonction du rayon des tubes ou de son carré dans le cas transverse.

La polarisabilité axiale par unité de longueur est une fonction affine du rayon des tubes, tandis que la polarisabilité transverse varie avec le carré du rayon. En effet, le rayon des nanotubes que nous avons modélisé est assez faible, l'interaction dipolaire n'a pas atteint sa limite de portée effective, ce qui signifie que l'augmentation du rayon des tubes augmente à la fois le nombre de dipôles et leur distance mutuelle. D'où une polarisabilité transverse qui varie avec le carré du rayon. Il est donc à prévoir que pour les tubes de très gros diamètres, la polarisabilité transverse devienne également linéaire avec le rayon des tubes. Les lois générales que nous avons déduites de ces courbes sont valables pour des tubes de taille expérimentale :

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{//}}{L} &= 50,13R + 10,81 \text{ (Å}^2\text{)} \\ \frac{\alpha_{\perp}}{L} &= 0,3968R^2 + 7,95 \text{ (Å}^2\text{)} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-16}$$

Ce qui est conforme aux équations Eq. II-5 et Eq. II-6 page 22 ! De plus, les comparaisons avec les valeurs *ab initio* de G. Y. Guo *et al.* [120], traitant davantage de tubes que Benedict *et al.* [74] sont relativement satisfaisantes, comme on peut le constater dans les histogrammes de la Fig. III-25. Seules les valeurs de polarisabilité axiale par unité de longueur diffèrent notablement pour les tubes de plus petit rayon, ce qui provient peut-être des effets de courbure locale de la surface pris en compte dans les calculs *ab initio* mais dont notre modèle ne tient pas compte. En revanche, les valeurs de polarisabilité transverse sont en très bon accord entre les deux modèles.

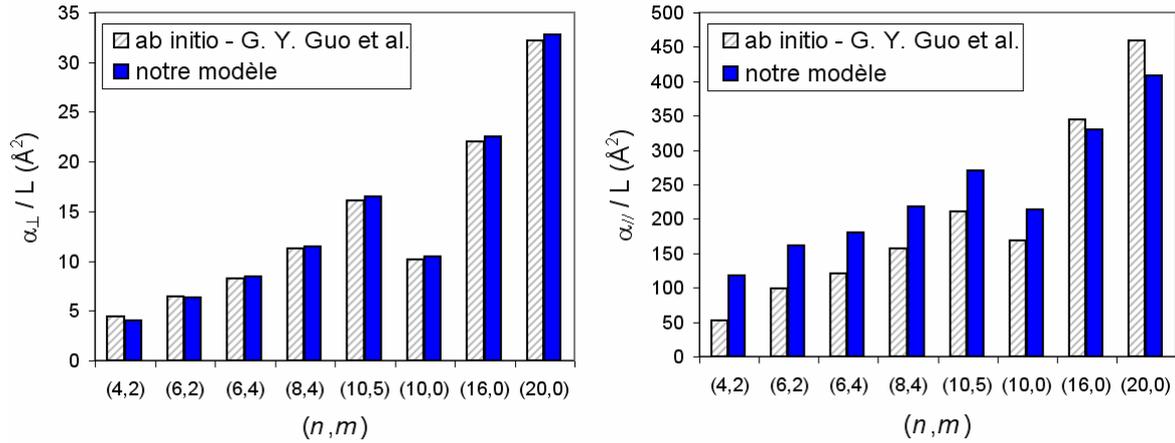


Fig. III-25 Comparaison entre les résultats issus de notre modèle d'interactions dipolaires (couleur unie) et les résultats ab initio de G. Y. Guo et al. (motifs hachurés).

Cependant, l'étude de nanotubes finis, dont les dimensions sont inférieures à la portée effective de l'interaction dipolaire, et présentant des variations non linéaires de leur polarisabilité en fonction de la longueur, est intéressante dans le domaine de l'électronique, où les nanotubes utilisés peuvent être de dimensions relativement réduites.

3.3.5. Polarisabilité des nanotubes multi-parois

Les nanotubes multi-parois (MWNT) ont des diamètres souvent beaucoup plus importants que les nanotubes mono-paroi (SWNT), leur polarisabilité est donc plus grande. Nous n'avons étudié que des nanotubes zig-zag $(n,0)$ de manière à faciliter les calculs périodiques (les nanotubes ont tous la même période). Bien que certains tubes composant le MWNT soient métalliques d'après leurs indices de Hamada, nous avons supposé qu'ils sont semi-conducteurs par le modèle utilisé. La difficulté est de construire un MWNT dont les tubes sont espacés d'une distance la plus proche possible de $3,44 \text{ \AA}$, qui est la distance moyenne de l'espacement entre les tubes dans un MWNT, calculée en diffraction par Y. Saito *et al* [121]. Cette distance est légèrement supérieure à l'espacement entre les feuillets du graphite ($3,35 \text{ \AA}$) étant donné les contraintes plus importantes sur les liaisons atomiques, du fait de la courbure, et les interactions orthoradiales qui en découlent. Dans notre étude, les nanotubes sont de petits rayons, il est donc difficile d'avoir exactement la bonne distance entre tubes, pour cela, il faudrait traiter le problème avec des tubes beaucoup plus grands, et optimiser les MWNTs ainsi constitués. Les MWNTs sont nommés à partir des mono-parois qui les composent, en commençant par le plus petit tube. Par exemple, la notation $(10,0)@(19,0)@(28,0)$ correspond à un nanotube $(10,0)$ compris dans un $(19,0)$, lui-même inclus dans un $(28,0)$.

SWNT infinis	$\alpha_{\perp}/L[\text{\AA}^2]$	$\alpha_{\parallel}/L[\text{\AA}^2]$
(10,0)	10,46	213,77
(19,0)	30,11	388,85
(28,0)	58,03	567,73
(36,0)	88,70	727,62
(45,0)	128,81	907,92

Tab. III-9 Polarisabilité moléculaire par unité de longueur, calculée avec des conditions aux limites périodiques, des nanotubes mono-paroi infinis, à partir desquels seront construits les nanotubes multi-parois.

Une première étude est réalisée en considérant des MWNTs dont les rayons vont de 7,5 Å à 17,9 Å, et dont les polarisabilités par unité de longueur dans le cas infini sont présentées dans le Tab. III-9. Les résultats pour les nanotubes multi-parois sont présentés dans le Tab. III-10.

MWNT infinis	calcul complet		SWNT externe	SWNT
	$\alpha_{\perp}/L[\text{\AA}^2]$	$\alpha_{\parallel}/L[\text{\AA}^2]$	$\alpha_{\perp\text{ext}}/L[\text{\AA}^2]$	$\sum \alpha_{\parallel}/L[\text{\AA}^2]$
(10,0)@(19,0)@(28,0)@(36,0)@(45,0)	144,13	2789,67	128,81	2805,88
(10,0)@(19,0)@(28,0)@(36,0)	96,41	1885,68	88,70	1897,96
(10,0)@(19,0)@(28,0)	57,25	1142,69	58,03	1170,34
(10,0)@(19,0)	30,61	601,21	30,11	602,61
(19,0)@(28,0)	60,54	954,40	58,03	956,57
(28,0)@(36,0)	95,75	1286,75	88,70	1295,34
(36,0)@(45,0)	141,91	1631,81	128,81	1635,54

Tab. III-10 Polarisabilité par unité de longueur de nanotubes multi-parois infinis calculée avec des conditions aux limites périodiques (à gauche). La polarisabilité transverse par unité de longueur des tubes externes du multi-paroi est noté $\alpha_{\perp\text{ext}}$. Enfin, $\sum \alpha_{\parallel}/L$ est la somme des polarisabilités des tubes individuels composant un multi-parois donné.

L'étude met en évidence l'écrantage d'un champ extérieur transverse par les parois du tube. Cet effet n'apparaît pas dans le cas de la polarisabilité axiale des tubes infinis qui, comme on peut le constater, est très proche de la somme des polarisabilités des tubes isolés, quels que soient leurs rayons. Cependant, la polarisabilité transverse des MWNTs est toujours inférieure à la somme des polarisabilités transverses des tubes mono-paroi qui le composent. On peut même noter que cette dernière est très proche de la polarisabilité transverse du nanotube de plus gros rayon composant le multi-parois, surtout pour les plus petits MWNT. Plus le rayon du MWNT augmente, plus les parois internes se polarisent, mais l'effet reste surtout limité aux deux premières parois externes du tube. L'étude de multi-parois de même diamètre externe, mais comportant un nombre différent de parois internes, confirme cette hypothèse. On observe effectivement que ces tubes ont quasiment la même polarisabilité transverse par unité de longueur (nuances de gris du même symbole sur le graphe de la Fig. III-27 à gauche).

Ces comportements sont compréhensibles à la lueur de ce qui précède (§ 3.3.1 et 3.3.2). En effet, lorsque le champ extérieur est dirigé selon l'axe du tube, les dipôles qui interagissent à partir d'une certaine distance le long de l'axe du tube sont majoritairement alignés. Le champ dépolarisant n'intervient donc que localement, lorsque les dipôles sont également parallèles non alignés entre eux. En revanche, lorsque le champ extérieur est transverse, les dipôles ne peuvent être alignés que localement. Au-delà d'une certaine distance, tout en restant encore en dessous de la limite de portée de l'interaction, les dipôles sont majoritairement parallèles non alignés entre eux, ce qui a pour effets d'accroître le champ dépolarisant dans le tube. L'effet est maximal pour des tubes infinis. Cette explication est particulièrement bien vérifiée par l'étude des multi-parois de longueur finie.

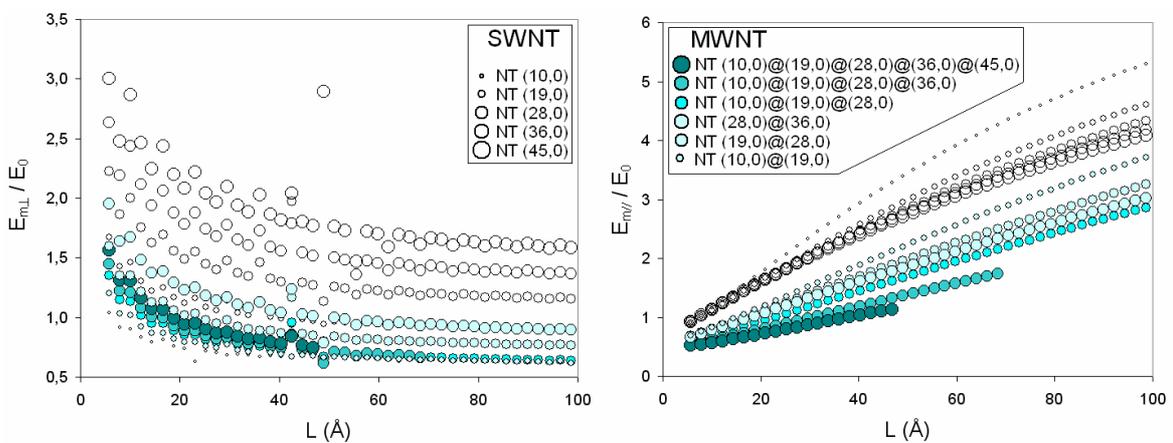


Fig. III-26 Rapport entre le champ macroscopique et le champ externe transverse (à gauche) et axial (à droite) pour des tubes mono-paroi (ronds vides dont la taille est proportionnelle au rayon des tubes), et des tubes multi-parois (ronds pleins dont la taille est proportionnelle au rayon des tubes, et dont l'intensité de la teinte symbolise le nombre de parois internes).

Le graphe de gauche de la Fig. III-26 montre un écrantage d'autant plus grand du champ extérieur transverse que le nombre de parois internes est grand, cela se traduit par une diminution importante du champ macroscopique. Le champ macroscopique axial des multi-parois est également plus ou moins écranté selon le nombre de parois, mais plus la longueur des tubes augmente, plus l'écart entre tubes mono-parois et multi-parois diminue, étant donné l'alignement des dipôles selon l'axe, qui tend à exalter le champ local avec l'augmentation de la longueur du tube.

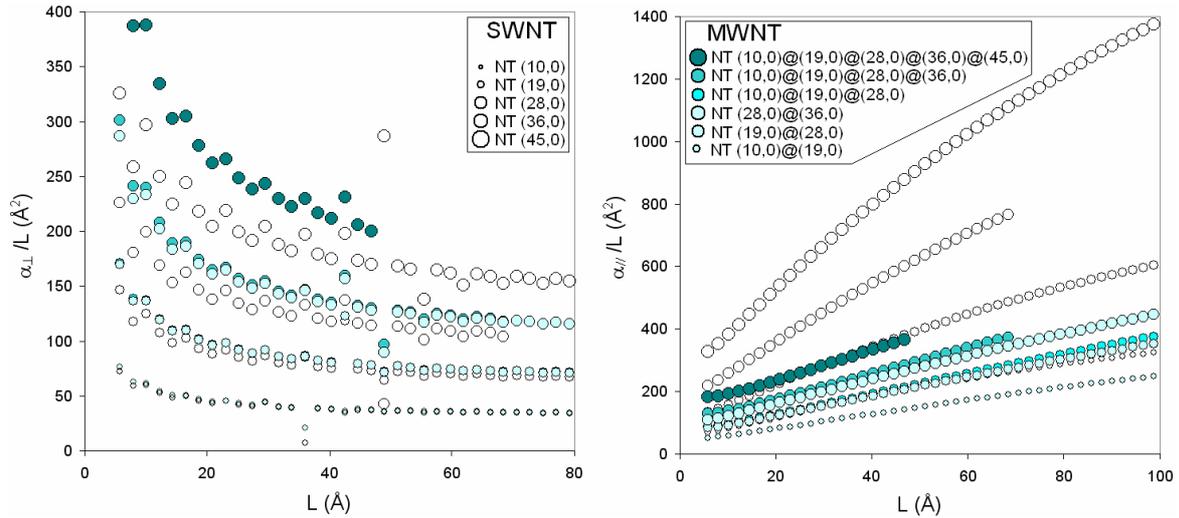


Fig. III-27 Polarisabilité transverse par unité de longueur (à gauche), et axiale par unité de longueur (à droite) pour des nanotubes multi-parois (symboles pleins) et pour les nanotubes mono-paroi de même diamètre (simboles vides).

Pour les petites valeurs de L , la polarisabilité transverse par unité de longueur d'un nanotube multi-parois est supérieure à celle du mono-paroi de même diamètre, mais elle diminue plus vite que pour le mono-paroi étant donné la plus grande densité de dipôles parallèles dans le plan transverse du tube. Par contre, la polarisabilité axiale par unité de longueur est inférieure à la somme des polarisabilités des tubes individuels lorsque L est faible, car les dipôles sont localement parallèles non alignés. L'écart entre les deux valeurs tend à diminuer avec la longueur, lorsque les dipôles sont majoritairement alignés suivant l'axe du tube. L'étude à des longueurs plus importantes (proches de la limite de portée effective des interactions dipolaires) est limitée par les capacités de calcul, mais la convergence a été vérifiée par l'étude des tubes infinis traités avec des conditions aux limites périodiques.

On retrouve donc les mêmes comportements que pour les nanotubes mono-paroi étudiés dans les paragraphes 3.3.1 et 3.3.2 mais de manière plus accentuée étant donné la promiscuité des dipôles dans un nanotube multi-parois.

3.4. Conclusions

Les comparaisons de notre modèle avec les valeurs expérimentales d'une part, puis avec les valeurs théoriques issues des calculs *ab initio* d'autre part, nous ont permis de tester sa validité. De plus, les résultats sur la polarisabilité des nanotubes de carbone nous ont permis d'en comprendre les mécanismes à l'échelle atomique. Selon le modèle additif, la polarisation des nanotubes semi-conducteurs, aux longueurs expérimentales (longueur supérieure à plusieurs centaines de micromètres la plupart du temps) est

directement proportionnelle à leur surface (au nombre d'atomes qu'ils contiennent), donc au volume d'un cylindre creux dans la limite continue. Cette loi simple permet de prédire directement leurs caractéristiques diélectriques moyennes, au sein d'un échantillon donné (issu d'une croissance CVD par exemple), à partir de la connaissance de leur population. Cependant, elle n'est plus valable pour les petits tubes, et comporte une ordonnée à l'origine non nulle pour les plus grands, nécessitant des moyens de calcul plus importants.

Nous avons également démontré que la polarisabilité axiale des nanotubes de carbone est très supérieure à sa composante transverse pour des nanotubes semi-conducteurs, et encore plus pour des nanotubes métalliques d'après la formule du Landau, ce qui nous autorise à prédire des caractéristiques particulièrement intéressantes en termes d'applications technologiques, telles que la croissance orientée des nanotubes sous champ électrique, qui pourrait être utilisée dans le but de faciliter la mise en œuvre de nano-circuits et composants électroniques à base de nanotubes de carbone [122].

De plus, nous avons montré de manière théorique que les nanotubes multi-parois sont encore plus polarisables suivant leur axe que les nanotubes mono-paroi de même diamètre, alors que leur polarisabilité transverse est à peine supérieure à celle du nanotubes mono-parois correspondant. Cette propriété est intéressante dans le sens où la plupart des synthèses CVD aboutissent d'avantage à la formation de nanotubes multi-parois, dont les propriétés de polarisation favorisent particulièrement leur orientation sous champ électrique.

Ceci est renforcé par le fait que le module d'Young des nanotubes multi-parois, mesuré par AFM par l'équipe de Wong *et al.*, tourne selon ces auteurs autour de $1,28 \pm 0,59$ TPa [123], tandis que l'équipe de Treacy *et al.* [5] apporte une valeur de $1,8 \pm 0,9$ TPa, mesurée à partir des vibrations thermiques visualisées par microscope à transmission électronique (MET). Ces valeurs semblent très peu différentes de celles obtenues pour des nanotubes mono-paroi (autour de 1,3 TPa selon Krishnan *et al.* [124]). Les multi-parois possèdent donc un moment dipolaire axial plus important, à rayon égal, que les mono-parois, tout en ayant un module d'Young comparable, leur orientation par un champ électrique en serait donc facilitée.

Chapitre 4 Influence de l'adsorption de molécules sur la permittivité diélectrique des nanotubes

4.1. Introduction

Les nanotubes de carbone apparaissent de plus en plus comme d'excellents candidats pour la réalisation de micro-capteurs de gaz dotés d'une très grande sensibilité. Les mécanismes de détection mis en jeu reposent principalement sur la variation de conductivité (ou de résistivité, cf. par exemple [125][126]), ou sur la variation de permittivité diélectrique des nanotubes, en fonction du type de molécules adsorbées sur leur surface, et du taux de recouvrement [77][78]. Dans cette dernière expérience, un résonateur électromagnétique constitué par une pastille de cuivre sur un substrat en duroïd, est recouvert par une couche de nanotubes (cf Fig. III-28), ce qui conduit à une première variation de fréquence de résonance de 110,7 MHz par rapport à la pastille de cuivre seule (≈ 4 GHz) dans la même atmosphère quasi-inerte.

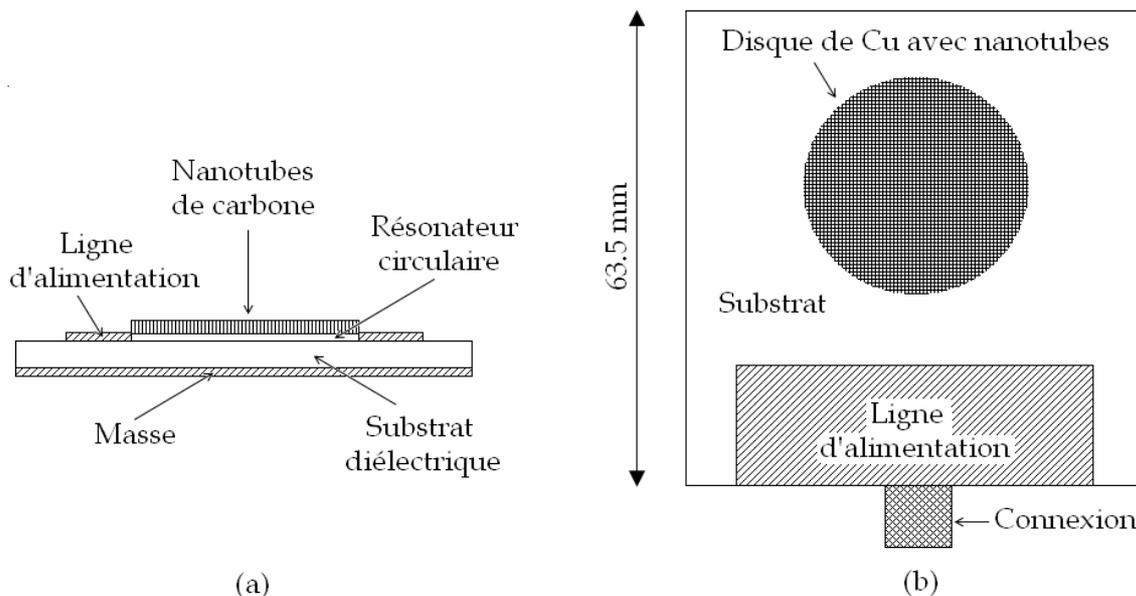


Fig. III-28 Vues de côté (a) et de dessus (b) du résonateur utilisé par l'équipe du Professeur A. M. Rao.

Si ensuite il est ajouté des traces d'un autre gaz (par exemple : 1500 parties par million (ppm) de N_2) susceptible de se physisorber sur les nanotubes, alors on observe un deuxième décalage de la fréquence de résonance (diminution de 1,9 MHz pour N_2 par exemple) que les auteurs relient par une formule phénoménologique à la racine carrée de la constante diélectrique relative de la couche de nanotubes lors de l'adsorption $\Delta f_{res} \propto \Delta (1/\sqrt{\epsilon_r})$.

Dans cette étude, nous allons donc tenter de modéliser la variation de permittivité des nanotubes due à des adsorbats, pour retrouver l'abaissement de fréquence propre de résonance de l'ensemble du résonateur électromagnétique, en fonction du type et de la quantité de molécules adsorbées. Pour cela, la permittivité diélectrique, ou de façon équivalente la susceptibilité diélectrique des nanotubes de carbone est obtenue à l'aide du rapport du dipôle moléculaire du tube soumis à un champ électrique extérieur, sur le champ macroscopique agissant dans le tube. Nous ferons l'hypothèse que l'électromagnétisme des milieux continus est encore valable, même à l'échelle d'un seul nanotube, pour calculer ce champ macroscopique.

Le modèle mathématique à la base de l'algorithme sera présenté dans une première partie. Ce modèle sera d'abord testé sur du graphite, sur un plan de graphène et sur un nanotube nu. Les résultats obtenus, de l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales, permettront de valider le modèle. Nous réaliserons ensuite des calculs dans le cas de l'adsorption de une ou plusieurs molécules à la surface d'un nanotube, de manière à obtenir les variations de permittivité du système {nanotube + adsorbat(s)} en fonction du type de molécule adsorbée, du taux de recouvrement, ainsi que de la longueur du tube (ce qui revient à faire varier le taux de recouvrement). Les résultats obtenus nous permettront de tenter de mieux comprendre le phénomène physique ainsi que l'influence de paramètres tels que le taux de recouvrement, la position des sites d'adsorption, et les caractéristiques diélectriques de la molécule adsorbée. Nous comparerons ensuite nos résultats avec les résultats expérimentaux de l'équipe de A. M. Rao. Nous démontrerons ainsi que la permittivité du système étudié est liée fortement à la polarisabilité de l'adsorbat, et non à un éventuel dipôle permanent. De plus, l'introduction d'une polarisabilité orientationnelle pour l'adsorbat, augmentant considérablement sa polarisabilité, modifie de manière trop significative le tenseur de permittivité du système pour être retenue, compte tenu des résultats expérimentaux. Nous en déduisons que la polarisabilité orientationnelle ne joue aucun rôle significatif dans le décalage en permittivité obtenu.

4.2. Physisorption de petites molécules à la surface d'un nanotube

La constante diélectrique d'un milieu est une grandeur macroscopique moyenne, par opposition à la polarisabilité, liée aux caractéristiques atomiques du milieu. Pour le cas d'un gaz de particules de polarisabilité α , et de densité de dipôles N/V , la relation de Clausius-Mossotti établit un lien entre les grandeurs microscopiques et la permittivité diélectrique du gaz :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 1} = \frac{4\pi N}{3V} \alpha \quad \text{Eq. III-17}$$

Cette relation n'est valable que pour les milieux dilués et certains cristaux (cfc), et a d'ailleurs été à ce titre beaucoup utilisée pour déduire la polarisabilité des cristaux de C₆₀ et de C₇₀ à partir des mesures de permittivité. Pour les nanotubes, Halls *et al.* [127] utilisent un développement de cette relation applicable aux milieux denses, afin de déterminer la constante diélectrique d'un nanotube (9,0) et d'un nanotube (8,0) comportant une centaine d'atomes :

$$\epsilon_r = 1 + \rho\alpha \left(1 - \frac{1}{3}\rho\alpha\right)^{-1} + \frac{1}{3}\rho^2\alpha^2 \quad \text{Eq. III-18}$$

où ρ est la densité atomique du nanotube considéré comme un cylindre plein, et α la polarisabilité moléculaire effective de l'ensemble, obtenue en calculant la trace moyenne de la polarisabilité moléculaire issue d'un calcul DFT (*Density Functional Theory*).

Avec ce modèle, les auteurs trouvent une constante diélectrique effective de 2,876 pour le nanotube (8,0), et de 2,410 pour le (9,0), ce qui est raisonnablement proche de celle du graphite (3,3 [128][129], ou 3,03 [130] selon les auteurs).

La méthode que nous avons développée nécessite uniquement de calculer les champs locaux induits par un champ extérieur fictif dans le système {nanotube + adsorbat}. En effet, la susceptibilité diélectrique linéaire de ce système relie la polarisation, c'est-à-dire de moment dipolaire total \vec{P} divisé par le volume, au champ macroscopique sur le nanotube (\vec{E}_M) :

$$\frac{\vec{P}}{V} = \epsilon_0 \vec{\chi}_e \vec{E}_M \quad \text{Eq. III-19}$$

où $\vec{\chi}_e$ est la susceptibilité diélectrique du système considéré.

Le volume V considéré est celui du nanotube mono-paroi, de rayon R , de longueur L , et d'épaisseur $d = 3,4 \text{ \AA}$ (distance inter-feuillets du graphite) : $V = 2\pi RLd$. Nous ferons l'hypothèse que le volume de la molécule adsorbée peut être négligé par rapport au volume du tube, surtout en sachant que nous nous intéressons essentiellement aux faibles taux de recouvrement car l'intérêt d'un tel capteur est sa capacité à détecter des gaz éventuellement toxiques même à l'état de traces.

Cette polarisation est également la densité volumique de dipôles élémentaires attachés à chacun des N atomes de carbone du tube ou à chacune des N_d admolécules i :

$$\frac{\vec{P}}{V} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N+N_d} \overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{r}_i) \vec{E}_{loc}(\vec{r}_i) \quad \text{Eq. III-20}$$

Dans chaque cas (nanotube seul ou avec adsorbats), le champ macroscopique est calculé grâce à la moyenne spatiale du champ microscopique local dans le matériau [131] :

$$\vec{E}_M = \frac{1}{V} \int_V \vec{E}_{loc} dV \quad \text{Eq. III-21}$$

Ce champ local $\vec{E}_{loc}(\vec{r}_i)$ sur l'atome i est obtenu par résolution de l'équation auto-cohérente :

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i}^{N+N_d} \overset{\leftrightarrow}{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}(\vec{r}_j) \vec{E}(\vec{r}_j) + \sum_{j \neq i}^{N_d} \overset{\leftrightarrow}{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \overset{\leftrightarrow}{\mu}(\vec{r}_j) \quad \text{Eq. III-22}$$

avec N le nombre d'atomes de carbone que contient le nanotube et N_d le nombre de molécules, de dipôles permanents $\overset{\leftrightarrow}{\mu}(\vec{r}_j)$, adsorbées à la surface du tube. Le tenseur d'action $\overset{\leftrightarrow}{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le propagateur électrostatique du vide renormalisé entre atomes de carbone, entre atome de carbone et molécule polaire, et entre molécules polaires (cf § 2.3.2). Le même propagateur a été utilisé pour simuler tous les types d'interactions entre molécules polaires ou non-polaires, avec un même paramètre a , défini comme étant la longueur caractéristique de la taille des orbitales σ . Ce paramètre n'intervient en effet de manière importante que lors des interactions entre atomes proches (premiers voisins et seconds voisins essentiellement) mais son action reste tout à fait négligeable pour des interactions de longue portée. Une augmentation de 100 % du paramètre a des adsorbats ne fait varier que de quelques pourcents les composantes les plus faibles du vecteur polarisation, mais le changement reste négligeable pour les composantes les plus importantes, ce qui justifie d'utiliser un seul et même propagateur pour les différents types d'interactions mises en jeu dans le système nanotube-molécule polaire.

L'expression Eq. III-21, quant à elle, a été approchée par la moyenne discrète du champ local sur les sites atomiques.

$$\begin{aligned}
\vec{E}_M &= \frac{1}{N+N_d} \sum_{i=1}^{N+N_d} \vec{E}_{loc}(\vec{r}_i) \\
&\equiv \frac{1}{N+N_d} \sum_{i,i'=1}^{N+N_d} (\vec{B})_{ii'}^{-1} \\
&\quad \times \left(\vec{E}_0 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i'}}^{N_d} \left[\vec{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{\mu}(\vec{r}_j) \right] \right)
\end{aligned} \tag{Eq. III-23}$$

où \vec{B}^{-1} est l'inverse de la super-matrice \vec{B} de rang $3(N+N_d)$ formée par juxtaposition de $(N+N_d)^2$ matrices \vec{A}_{ij} de rang 3, définies par $\vec{A}_{ij} = \vec{\mathbb{1}}_{3 \times 3}$ si $i = j$ et $\vec{A}_{ij} = -\vec{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{\alpha}(\vec{r}_j)$ si $i \neq j$. Le champ macroscopique \vec{E}_M comprend donc une partie dépendant linéairement de \vec{E}_0 , et une partie constante, fonction des dipôles permanents. A partir des Eq. III-22 et Eq. III-23, on peut réécrire l'expression de la polarisation totale du système sous la forme [132] :

$$\frac{\vec{P}}{V} = \epsilon_0 \vec{\chi}_e \left(\frac{1}{N+N_d} \sum_{i,i'=1}^{N+N_d} \vec{B}_{ii'}^{-1} \right) \vec{E}_0 + \frac{\vec{P}^p}{V} \tag{Eq. III-24}$$

où le moment dipolaire \vec{P}^p dépend uniquement des dipôles permanents des molécules, mais ne dépend pas de \vec{E}_0 . La polarisation d'un matériau comportant des moments dipolaires permanents est donc une fonction affine du champ extérieur, l'ordonnée à l'origine correspondant à la polarisation permanente.

Les nanotubes avec des adsorbats polaires se comportent donc comme des matériaux ferroélectriques en dessous de la température de Curie, ils possèdent une polarisation induite constante, indépendante du champ extérieur (si ce dernier est suffisamment faible pour ne pas réorienter les dipôles permanents). Leur susceptibilité diélectrique est proportionnelle à la dérivée du vecteur polarisation par rapport au champ macroscopique. Pour calculer $\vec{\chi}_e$ simplement, il suffit donc de poser tous les dipôles permanents des adsorbats à zéro dans le code de calcul. Dans ce cas, la variation de polarisation du système est directement proportionnelle à la variation de champ macroscopique par l'intermédiaire de $\epsilon_0 \vec{\chi}_e$.

Les positions des adsorbats sur un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long ont été optimisées par F. Picaud et M. Arab [133], dans le cadre de la thèse de M. Arab, qui consiste à réaliser un capteur à base de nanotubes de carbone, et reposant sur le principe de variation de permittivité et de conductivité. Ce nanotube (17,0) n'a pas été choisi au hasard : c'est un nanotube semi-conducteur, ce qui est une condition indispensable étant donné le modèle que nous utilisons. De plus, son diamètre de 13,5 Å est compatible avec les distributions expérimentales de taille [134], comportant un maximum pour 14 Å, et sa longueur réalise un compromis entre la possibilité de négliger les effets de bord du tube, et les temps de calculs relativement courts. Une seule molécule sera adsorbée à la surface,

dans la zone centrale du nanotube, afin d'éviter la proximité des bords du tube, traités de manière trop simpliste.

Dans le cas général, la géométrie d'adsorption des molécules a été déterminée par minimisation de l'énergie d'interaction entre les N_d molécules adsorbées et le nanotube :

$$W = \sum_{i=1}^{N_d} \left[-\vec{\mu}(\vec{r}_i) \cdot \vec{E}_{loc}(\vec{r}_i) + \frac{1}{3} \vec{Q}(\vec{r}_i) \cdot \nabla \vec{E}_{loc}(\vec{r}_i) \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_d} V_{DR}^C(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i,j>i}^{N_d} V_{DR}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad \text{Eq. III-25}$$

Le premier terme décrit les contributions électrostatiques d'induction entre le nanotube et les admolécules, et entre admolécules, incluant l'effet des dipôles et quadripôles permanents de ces molécules. Le second terme est la somme sur les N atomes de carbone et les N_d molécules du potentiel de dispersion-répulsion, décrit par un potentiel par paires de type lennard-Jones :

$$V_{DR}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 4 \varepsilon \left[- \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^6 + \left(\frac{\sigma}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \right)^{12} \right] \quad \text{Eq. III-26}$$

où ε est le paramètre énergie qui caractérise la profondeur du puits de potentiel, tandis que le terme σ caractérise la distance où le potentiel s'annule.

Le troisième terme de l'Eq. III-25 est le potentiel de dispersion-répulsion entre admolécules. Les paramètres d'interaction entre le nanotube et les molécules, et entre admolécules sont regroupés dans le Tab. III-11

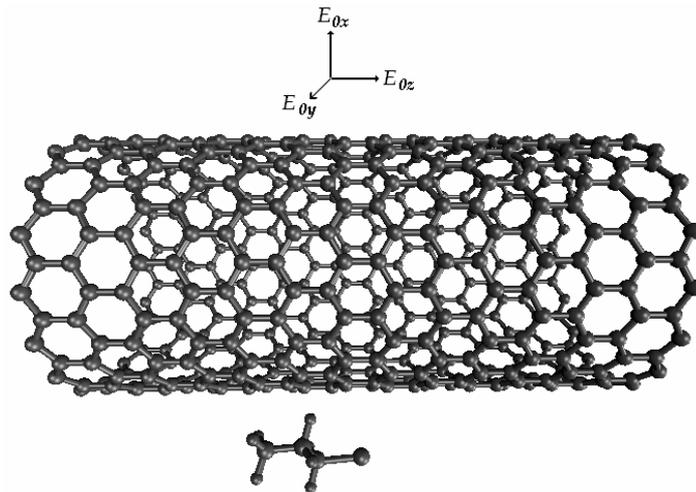


Fig. III-29 Exemple de l'adsorption d'une molécule de bromopropane (C_3H_7O) sur un nanotube zig-zag (17,0) de 27,36 Å de long. L'axe de la molécule est aligné avec l'axe du tube, malgré son moment dipolaire permanent non nul, à cause de son encombrement stérique.

Atome / molécule	Polarisabilités		Multipôles		Interaction	Lennard-Jones	
	α_{admoll} (\AA^3)	$\alpha_{admol\perp}$ (\AA^3)	μ (D)	Q (D. \AA)		ϵ (meV)	σ (\AA)
He	0,1980	0,1980	0,0000				
HF	0,7756	0,5690	1,7360	4,10	C - H C - F	2,10 2,65	2,79 3,61
H ₂ O	1,4500	1,4500 ^a	1,8400 ^a	2,36	C - H C - O	2,10 3,10	3,01 3,23
O ₂	2,2895	1,2092 ^b	0,0000	1,36	C - O	3,10	3,23
Ar	1,5860	1,5860	0,0000	0,00	C - Ar	5,02	3,40
N ₂	2,1943	1,5112 ^c	0,0000	2,06	C - N	2,63	3,44
CO	1,9500	1,9500	0,1098 ^d	3,51	C - C C - O	2,10 3,10	3,50 3,23
NH ₃	2,4200	2,1800 ^e	1,4700 ^f	0,00	C - N C - H	2,63 2,10	3,44 2,79
CO ₂	4,4870	2,1270 ^g	0,0000	5,04	C - C C - O	2,10 3,10	3,50 3,23
C ₃ H ₈	12,1820	8,2490	0,0000	0,00	C - C C - H	2,10 2,10	3,50 3,01
C ₃ H ₇ Br	11,1890	12,8720	-1,7030	0,00	C - C C - H C - Br	2,10 2,10 10,45	3,50 3,01 3,84

Tab. III-11 Caractéristiques diélectriques des adsorbats et paramètres du potentiel de Lennard-Jones utilisés pour l'optimisation des sites d'adsorption. α_{admoll} est la polarisabilité selon l'axe de la molécule (selon la chaîne carbonée pour les plus grosses, où selon l'axe C₂ ou C₃ de symétrie pour H₂O et NH₃ respectivement), tandis que $\alpha_{admol\perp}$ est la polarisabilité dans le plan perpendiculaire à cet axe. a : [135], b : [136], c : [137], d : [138], e : [139], f : [140], g : [141]

Le potentiel d'interaction est minimisé pour déterminer les caractéristiques (site, orientation, distance à la surface du tube) de chaque molécule adsorbée sur le nanotube mono-paroi (17,0). Les petites molécules apolaires (N₂, O₂, CO₂) et faiblement dipolaires (CO) sont toutes adsorbées au centre d'un hexagone, à une distance du tube variant de 3,32 Å à 3,50 Å. Leur axe moléculaire est parallèle à l'axe du tube. Les énergies d'adsorption correspondantes vont de 75 meV pour N₂ et CO, à 105 meV pour CO₂, en passant par une énergie de 97 meV pour O₂. Les molécules apolaires plus grosses, telles que le n-hexane, s'adsorbent également avec leur axe moléculaire parallèle avec l'axe du tube, mais avec une énergie d'adsorption à 0 K beaucoup plus importante, de 365 meV, et une distance d'équilibre à 3,58 Å par rapport à la surface. La molécule d'hélium n'a pas été optimisée mais étant donné sa faible polarisabilité, sa distance et sa position

d'adsorption ne changent quasiment pas le rapport ρ . Nous l'avons donc placée à 2 Å de la surface en se référant à l'ordre de grandeur de son rayon de van der Waals ($\approx 1,2$ Å).

HF, NH₃ et H₂O possèdent d'importants dipôles et quadripôles permanents, ce qui donne des énergies d'adsorption plus fortes (108 meV pour HF, 147 meV pour NH₃ et 125 meV pour H₂O). Contrairement au cas des molécules apolaires, l'axe des molécules polaires s'oriente perpendiculairement à l'axe du nanotube (sauf pour le bromopropane, la plus grosse), afin que leur moment dipolaire pointe dans la direction orthoradiale du tube. Les distances d'adsorption sont de 3,25 Å pour HF, 3,20 Å pour NH₃ et 3,05 Å pour H₂O. Les plus grosses molécules polaires, telles que le bromopropane (distance d'adsorption 3,83 Å, énergie 375 meV, voir Fig. III-29) ont des géométries d'équilibre légèrement différentes à cause de leur encombrement stérique, mais d'une manière générale, le dipôle moléculaire tend à rester perpendiculaire avec l'axe du tube

Une première étude a été réalisée en considérant un nanotube ouvert (17,0) de 27,36 Å de longueur sur lequel est adsorbée une seule molécule de HF. Des essais avec plusieurs valeurs de champ extérieur nous ont permis de vérifier que le dipôle moléculaire du nanotube peut effectivement s'écrire comme la somme d'un dipôle induit et d'un dipôle permanent dû à la présence de la molécule polaire :

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\alpha}_{mol} \vec{E}_0 + \vec{P}^i \quad \text{Eq. III-27}$$

où $\overleftrightarrow{\alpha}_{mol}$ est la polarisabilité du système {nanotube + adsorbat} lorsque seules les polarisabilités des molécules polaires interviennent (premier terme de l'Eq. III-24), \vec{P}^i est un moment dipolaire permanent indépendant du champ extérieur \vec{E}_0 . Il est le résultat de la polarisation induite sur les atomes de carbone du nanotube par le champ dipolaire permanent de la molécule adsorbée (existe aussi en l'absence de champ extérieur). Ce moment dipolaire permanent dépend uniquement des caractéristiques géométriques du système et du moment dipolaire de la molécule adsorbée, et il correspond au deuxième terme de l'Eq. III-24. Nous donnons ci-dessous le tenseur de polarisabilité d'un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long avec une molécule de HF adsorbée au centre d'un hexagone, à titre d'exemple :

$$\overleftrightarrow{\alpha}_{mol} = \begin{pmatrix} 908,84 & 0,0137 & 0,1788 \\ 0,0137 & 907,08 & 0,0014 \\ 0,1788 & 0,0014 & 2194,06 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-28}$$

Ce tenseur est symétrique mais non diagonal étant donné que la symétrie cylindrique du tube est altérée par l'adsorbat. Cependant, les composantes non-diagonales ne dépassent pas 0,1 % des composantes diagonales.

Pour déterminer les neuf composantes du tenseur $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_e + \mathbb{I}$, nous testons le système selon les trois axes d'un repère orthogonal, avec un champ extérieur \vec{E}_0 orienté successivement selon les trois axes principaux du nanotube. Les vecteurs champ électrique macroscopique et polarisation deviennent des matrices 3×3 dont les trois colonnes sont reliées aux trois directions successives du champ extérieur, ce qui permet de calculer $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r$ en une seule opération :

$$\begin{aligned} [\epsilon_r] &= [\chi] + \mathbb{I} \\ &= \frac{1}{\epsilon_0 V} [P] [E_M]^{-1} + \mathbb{I} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-29}$$

Soit :

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} \epsilon_{rxx} & \epsilon_{rxy} & \epsilon_{rxz} \\ \epsilon_{ryx} & \epsilon_{ryy} & \epsilon_{ryz} \\ \epsilon_{rzx} & \epsilon_{rzy} & \epsilon_{rzz} \end{pmatrix} = \\ &\frac{1}{\epsilon_0 V} \begin{pmatrix} P_x(1) & P_x(2) & P_x(3) \\ P_y(1) & P_y(2) & P_y(3) \\ P_z(1) & P_z(2) & P_z(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{Mx}(1) & E_{Mx}(2) & E_{Mx}(3) \\ E_{My}(1) & E_{My}(2) & E_{My}(3) \\ E_{Mz}(1) & E_{Mz}(2) & E_{Mz}(3) \end{pmatrix}^{-1} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-30}$$

où (1), (2) et (3) représentent les trois directions successives du champ électrique.

La présence d'un adsorbat sur la surface du tube est à l'origine de petites composantes non-diagonales dans le tenseur de permittivité diélectrique. C'est pour cela que dans la suite de notre étude, nous considérerons surtout la trace moyenne du tenseur, qui est indépendante de la base choisie et ne nécessite pas de diagonalisation.

4.3. Tenseur diélectrique du graphène, du graphite et d'un nanotube

La constante diélectrique d'un plan de graphène infini, calculé à partir du dipôle total d'une cellule unité, en appliquant des conditions aux limites périodiques (cf § 2.4 page 33), vaut :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r = \begin{pmatrix} 4,39 & 0 & 0 \\ 0 & 4,39 & 0 \\ 0 & 0 & 2,18 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-31}$$

avec une moyenne de 3,653. La structure planaire du graphène est à l'origine d'un découplage complet entre les deux composantes planaires et la composante perpendiculaire de permittivité. La faible valeur de la composante parallèle à l'axe C_6 du graphite provient exclusivement de la faible valeur de la composante perpendiculaire de la polarisabilité du carbone au sein du graphite, α_{CL} , tandis que les deux valeurs planaires de la permittivité dépendent exclusivement de la composante planaire de la polarisabilité du carbone, α_{CL} .

Le tenseur de permittivité diélectrique obtenu pour une structure graphitique périodique infinie caractérisée par un empilement de plans ABAB est égal à celui du graphène :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r = \begin{pmatrix} 4,39 & 0 & 0 \\ 0 & 4,39 & 0 \\ 0 & 0 & 2,18 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-32}$$

Ce qui corrobore le fait que la permittivité d'un matériau est une grandeur intrinsèque, intensive. De plus, la symétrie d'un graphite ABAB fait que pour une couche donnée A ou B, le demi-espace supérieur est identique au demi-espace inférieur, les interactions dipolaires s'annulent mutuellement de part et d'autre du plan central. D'où l'égalité parfaite entre le tenseur du graphène, et celui du graphite ABAB. La trace moyenne vaut 3,6527. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que la valeur de 3,3 communément admise pour le graphite [128][129].

On peut noter toutefois qu'avec le modèle utilisé par P. A. Grivil *et al.*, basé sur des interactions dipolaires non renormalisées et des polarisabilités atomiques du carbone $\alpha_{CL} = 0,865 \text{ \AA}^3$ et $\alpha_{CL} = 3,000 \text{ \AA}^3$, on trouverait une permittivité de 3,16 pour le graphite. Cette valeur est en bon accord avec l'expérience, ce qui n'est pas étonnant étant donné que ces paramètres ont été dérivés de la constante diélectrique du graphite par P. Senet *et al.* [142].

La permittivité diélectrique moyenne d'un nanotube (17,0) fini de 27,36 Å de long, orienté selon z, vaut 4,122146, et les composantes de son tenseur ont pour valeur :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r (\text{NT}) = \begin{pmatrix} 3,94316 & 0 & 0 \\ 0 & 3,94317 & 0 \\ 0 & 0 & 4,48011 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-33}$$

Le tenseur de permittivité diélectrique d'un tube (17,0) infini est légèrement inférieur, étant donné l'absence d'effets de bord :

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_r (\text{NT}_\infty) = \begin{pmatrix} 3,80771 & 0 & 0 \\ 0 & 3,80772 & 0 \\ 0 & 0 & 4,39319 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-34}$$

La moyenne est de 4,002871, le comportement diélectrique moyen d'un nanotube infini est donc proche de celui du graphite, avec une faible sensibilité des effets de bords et une permittivité moyenne légèrement supérieure à la permittivité du graphite, mais inférieure à celle du diamant (5,76). On note toutefois des différences dans les composantes que nous allons essayer d'élucider dans la section suivante.

4.4. Tenseur diélectrique de nanotubes mono-parois

Dans cette section, nous allons étudier la variation du tenseur de permittivité diélectrique en fonction des paramètres géométriques des nanotubes, tels que leur rayon. Tous les nanotubes que nous allons traiter sont considérés comme infinis en utilisant les conditions aux limites périodiques, de manière à se rapprocher des tubes expérimentaux de plusieurs μm de longueur.

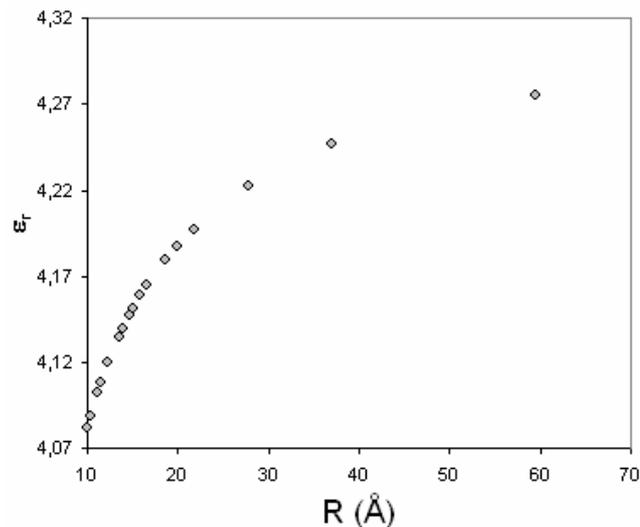


Fig. III-30 Variation de la permittivité de tubes mono-parois infinis, en fonction de leur rayon.

Il est intéressant d'essayer de comprendre en quel sens la courbure du tube influence les résultats de permittivité diélectrique par rapport au cas du graphite. Dans un premier temps, l'étude de la permittivité de nanotubes mono-parois infinis (périodiques) en fonction de leur rayon montre que cette dernière ne converge pas vers la valeur du graphite, même pour les tubes de rayon très important. Or, lorsque le tube voit ses paramètres géométriques tendent vers l'infini, on se serait plutôt attendu à retrouver la

permittivité du graphène. En effet, un tube de rayon infini serait l'équivalent spatial d'une moyenne sur les orientations du plan de graphène selon le plan transverse du tube, sachant que la courbure devient négligeable pour un rayon très grand. La surprise est donc l'augmentation rapide de la permittivité en fonction du rayon, avec l'obtention, vers 60 Å, d'un seuil au-delà duquel les variations deviennent négligeables.

Nous avons donc effectué plusieurs études numériques afin de comprendre ce comportement. En premier lieu, la mise en évidence de l'influence de la courbure a été réalisée en calculant le tenseur de permittivité local d'une lamelle de nanotube coupée artificiellement le long de son axe. Les dimensions de cette lamelle ont d'abord été gardées constantes (même nombre d'atomes), pour différentes valeurs du rayon. Ceci nous a permis de vérifier que l'on retrouve bien localement le tenseur de permittivité du graphène lorsque le rayon du tube tend vers l'infini (donc la courbure tend vers zéro).

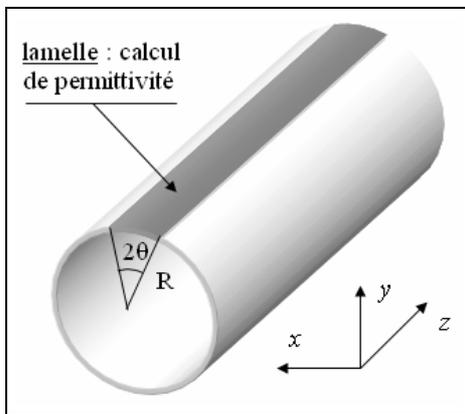


Fig. III-31 Principe de calcul de la permittivité diélectrique locale à la surface du tube. Les interactions dipolaires ne sont calculées que sur les atomes de la lamelle, de même que la moyenne du champ microscopique. Ce calcul permet d'obtenir un tenseur de permittivité local qui tend vers celui du graphène lorsque le rayon du tube dont a été extraite la lamelle tend vers l'infini. L'angle θ d'ouverture de la lamelle est varié ensuite de 0 à 180° jusqu'à effectuer le calcul sur l'ensemble du tube.

Ensuite, à rayon constant, la taille de la lamelle a été progressivement augmentée jusqu'à reconstituer l'ensemble du tube. Les résultats sont présentés dans la Fig. III-32.

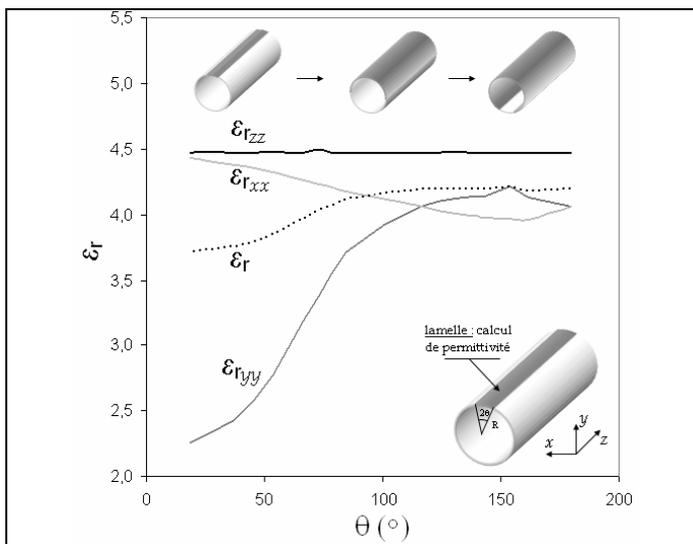


Fig. III-32 Variations de la permittivité locale en fonction de la taille (θ) de la lamelle considérée, pour un nanotube (25,0). Mise en évidence de l'augmentation importante de la composante perpendiculaire à la surface de la lamelle, lors de la fermeture progressive de cette dernière.

La composante axiale ϵ_{rzz} de la lamelle ne change quasiment pas lors de la « fermeture » de la lamelle, ce qui est logique étant donné que la courbure de la feuille de graphène est nulle suivant l'axe du nanotube. Elle est très proche de la valeur planaire du graphène (les petites différences observées proviennent de la manière de calculer le volume du nanotube par rapport au calcul du volume du plan de graphène). L'essentiel des variations réside dans les deux composantes transverses par rapport au tube, soit ϵ_{ryy} et ϵ_{rxx} puisqu'elles font surtout intervenir une proportion variable de $\alpha_{C\perp}$ et de $\alpha_{C//}$ selon θ . Au départ, pour les petits angles θ , la lamelle est planaire avec son axe perpendiculaire dirigé selon y (\equiv graphite), d'où $\epsilon_{rxx} = \epsilon_{rzz} > \epsilon_{ryy} = 2,26$ (presque la valeur de la composante perpendiculaire du graphite) puisque c'est principalement $\alpha_{C\perp}$ qui intervient dans ϵ_{ryy} . Lorsque θ augmente, la courbure de la surface de la lamelle devient plus importante. L'axe y n'est plus constamment perpendiculaire à la surface de la lamelle, mais il peut être parallèle pour $\theta = 90^\circ$, $\alpha_{C//}$ intervient donc également dans la composante ϵ_{ryy} . Cette dernière augmente alors rapidement pour rejoindre, à la fermeture du tube, l'autre composante perpendiculaire transverse, ϵ_{rxx} , dont la valeur a légèrement diminué. Ceci est logique étant donné que plus la courbure de la lamelle augmente, plus $\alpha_{C//}$ intervient dans ϵ_{ryy} et moins il intervient dans ϵ_{rzz} . La symétrie finale du système est cylindrique mais le seul axe du repère global, gardant toujours le même rôle vis-à-vis de la surface du nanotube, est l'axe principal z du tube.

Ce graphe met donc en évidence le changement continu de symétrie du plan de graphène vers le nanotube de carbone. La susceptibilité (donc la permittivité) diélectrique est une grandeur intensive. La valeur de permittivité selon l'axe du tube est donc constante lorsque la longueur du tube augmente, puisque l'axe z reste toujours parallèle à la surface du tube. Cependant, la trace de la permittivité de la lamelle n'est pas conservée, comme le confirme la courbe en pointillé de la Fig. III-32. L'explication tient au fait que lorsque l'angle θ augmente, les « bouts » de tube rajoutés à la lamelle n'ont pas le même tenseur de permittivité dans la base globale du nanotube.

C'est pourquoi la permittivité d'un nanotube est intensive en fonction de la longueur, mais ne l'est plus en fonction du rayon, ceci à cause de la rotation des matrices de polarisabilités, car le tenseur de permittivité n'est identique que localement (c'est-à-dire dans une base formée de la normale à la surface, de l'axe des z parallèle à la surface, et d'un troisième axe parallèle à la surface). C'est-à-dire que quelque soit l'endroit où on prélève la lamelle sur le tube (si on la fait « tourner » latéralement en balayant la surface du tube), le tenseur local de permittivité est le même, mais dans la base globale il tourne et bien que sa trace soit conservée, ses composantes changent.

Ceci découle directement de l'impossibilité de réaliser des moyennes, pondérées par les fractions volumiques, de permittivités locales pour obtenir la permittivité de

l'ensemble du système, si le matériau n'est pas isotrope. En effet, s'il était possible, en faisant tourner le tenseur de permittivité local à l'aide d'une matrice de rotation, d'exprimer le tenseur global résultant, ce qui reviendrait à faire une moyenne spatiale de ce dernier, la trace serait invariante.

Les mêmes calculs ont été réalisés avec des polarisabilités atomiques isotropes (mais en conservant la trace de $5,8 \text{ \AA}^3$), et cette fois-ci, les permittivités d'un nanotube, d'une lamelle (quelle que soit sa taille et sa courbure), et d'un plan de graphite sont toutes identiques, et égales à 3,6522, soit la valeur de la trace moyenne de la permittivité du graphite que l'on obtenait avec des polarisabilités atomiques anisotropes. La susceptibilité diélectrique devient alors également une grandeur intensive selon le rayon des tubes puisque la permittivité des tubes devient indépendante de leurs rayons. L'anisotropie expérimentale de la permittivité du graphite [130] souligne cependant l'intérêt d'utiliser un modèle d'interactions dipolaires basé sur des polarisabilités anisotropes, car le tenseur de permittivité serait isotrope dans le cas contraire.

Il est facile de vérifier que la permittivité totale du nanotube ne peut se décomposer en une somme de permittivités de lamelles de même θ : leurs permittivités ont certes toutes la même trace, mais leurs orientations diffèrent, ce n'est donc pas le « même matériau » d'une lamelle à l'autre. Cette propriété a été étudiée dans le cas simple d'un anneau d'atomes de rayon variable (\equiv nanotube) et de densité atomique $N/2\pi R$. Une polarisabilité anisotrope définit chaque atome. Les valeurs de permittivité trouvées ont été comparées à la permittivité d'une ligne composée du même nombre d'atomes avec le même paramètre de maille (\equiv graphène).

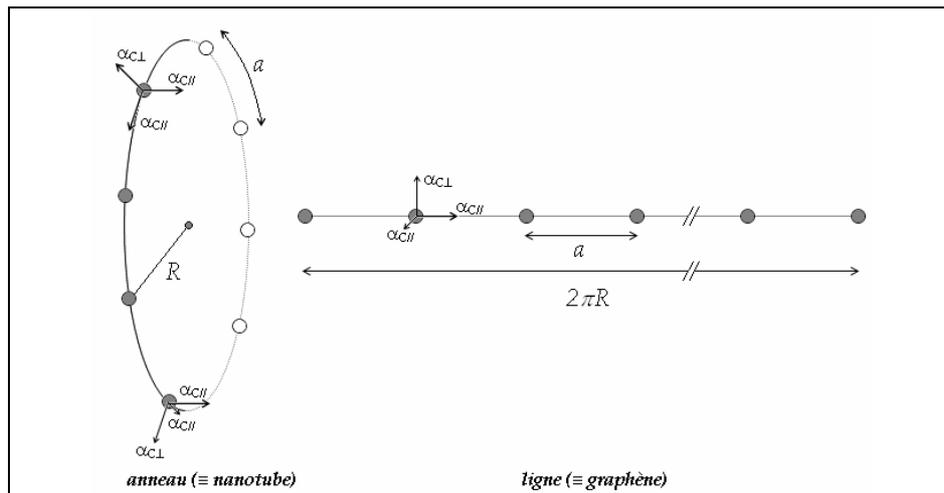


Fig. III-33 Système étudié dans le cadre du modèle classique et semi-analytique de la variation de permittivité des tubes par rapport à la valeur du graphène. Le paramètre de maille a vaut $d_{cc} \sqrt{3}$, c'est la distance entre deux atomes successifs dans un anneau d'atomes d'un tube zig-zag.

Les calculs ont d'abord été réalisés avec le propagateur, renormalisé ou non, défini dans le § 2.3.2. Les polarisabilités atomiques du carbone ont été variées selon trois cas : $\alpha_{C\perp} > \alpha_{C//}$, $\alpha_{C\perp} = \alpha_{C//}$ et $\alpha_{C\perp} < \alpha_{C//}$, et les permittivités ont été obtenues à partir du modèle d'interactions dipolaires. Nous avons d'abord comparé les variations de permittivité en fonction du rayon des tubes pour un anneau d'atomes du tube, puis pour des tubes infinis traités avec des conditions aux limites périodiques. Les résultats montrent que pour une polarisabilité atomique isotrope de même trace ($5,8 \text{ \AA}^3$) la permittivité de l'anneau ou du tube infini est indépendante du rayon et égale à la permittivité du graphite. Ceci rejoint les conclusions précédentes selon lesquelles la permittivité est une grandeur intensive par rapport à la longueur d'une part car les périodes de nanotube rajoutées pour augmenter cette dernière sont du « même matériau », mais elle est également intensive par rapport au rayon du tube lorsque les polarisabilités atomiques sont isotropes. C'est-à-dire que le tenseur de polarisabilité devient indépendant de l'atome de carbone considéré selon l'angle θ du tube car c'est en fait une grandeur scalaire.

Le rapport entre les polarisabilités atomiques $\alpha_{C//} / \alpha_{C\perp}$ conditionne ensuite la position des courbes de permittivité des nanotubes en fonction de leur rayon, par rapport à la valeur du graphite. Pour $\alpha_{C\perp} < \alpha_{C//}$ (le cas de figure que nous avons choisi par la suite), la permittivité d'un nanotube est toujours supérieure à celle du graphite, quelle que soit sa longueur. En revanche, pour un rapport inversé ($\alpha_{C\perp} > \alpha_{C//}$), la permittivité d'un nanotube serait toujours inférieure à la valeur du graphite, quelle que soit sa longueur.

Une seconde étude a été réalisée sur un anneau de tube avec des polarisabilités atomiques beaucoup plus faibles et avec soit un propagateur renormalisé, soit un propagateur non renormalisé, soit encore un propagateur en $1/r_{ij}^3$ (simplification extrême du modèle). Ceci dans le but de démontrer la stabilité des résultats obtenus même lors de la simplification du modèle. L'équation de départ est toujours l'Eq. III-3, avec une résolution auto-cohérente, mais seule la partie proportionnelle à la susceptibilité diélectrique $\chi_e \propto P / NE$ a été calculée (car $V \propto N$). Les résultats sont présentés dans la Fig. III-35. Les propagateurs vectoriels (non renormalisés et renormalisés) montrent les mêmes variations, avec une inversion par rapport au graphite en fonction du rapport des polarisabilités. Cependant, le propagateur en $1/r_{ij}^3$ (en gris clair sur le graphique) ne conserve pas cette propriété (valeurs en dessous de celle du graphite pour $\alpha_{C//} / \alpha_{C\perp} < 1$) car son action est toujours additive, on perd l'information sur le signe du champ électrique par rapport au dipôle source.

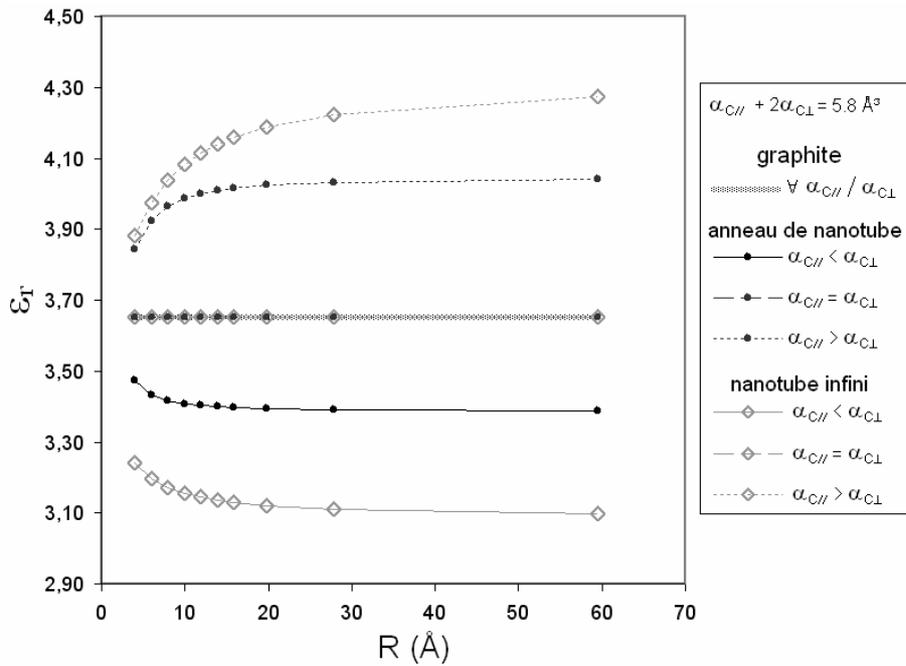


Fig. III-34 Permittivités d'anneaux de tubes (en noir) et de nanotubes infinis traités avec des conditions aux limites périodiques (en gris clair), en fonction de leurs rayons, et du rapport des polarisabilités atomiques du carbone, $\alpha_{C//}/\alpha_{C\perp}$. La seule condition est la conservation de la trace de cette dernière à $5,8 \text{ \AA}^3$.

Tous ces résultats permettent d'expliquer pourquoi nous trouvons toujours une permittivité supérieure pour les nanotubes par rapport à la valeur du graphite. Nous comprenons maintenant pourquoi la permittivité d'un nanotube (17,0) (qui est de 4,122145) est supérieure à la permittivité du graphite (de 3,6527). Malgré la faiblesse des données expérimentales sur ces deux valeurs, ce comportement semble confirmé par les quelques valeurs existant dans la littérature. En effet, il semble logique, en passant du graphite au diamant, d'observer une variation monotone de la permittivité, étant donné l'augmentation constante de l'hybridation des orbitales s et p du graphite (permittivité expérimentale 3,3) vers le diamant (permittivité expérimentale 5,76), en passant par les nanotubes (permittivité autour de 4-6 [143]).

Cette étude complète en fonction des propagateurs électrostatiques utilisés, et des polarisabilités atomiques du carbone, nous a permis de montrer que les dépendances de permittivité par rapport au rayon des tubes n'existent que dans le cas d'un modèle de polarisabilités atomiques anisotropes pour le carbone. Les courbes obtenues démontrent l'importance de la valeur des paramètres de polarisabilité du carbone sur les résultats. Bien qu'il soit fortement probable, selon les études bibliographiques, que le graphite soit plus fortement polarisable dans le plan que selon l'axe C_6 , il faut rester prudent sur l'interprétation des résultats issus de calculs théoriques.

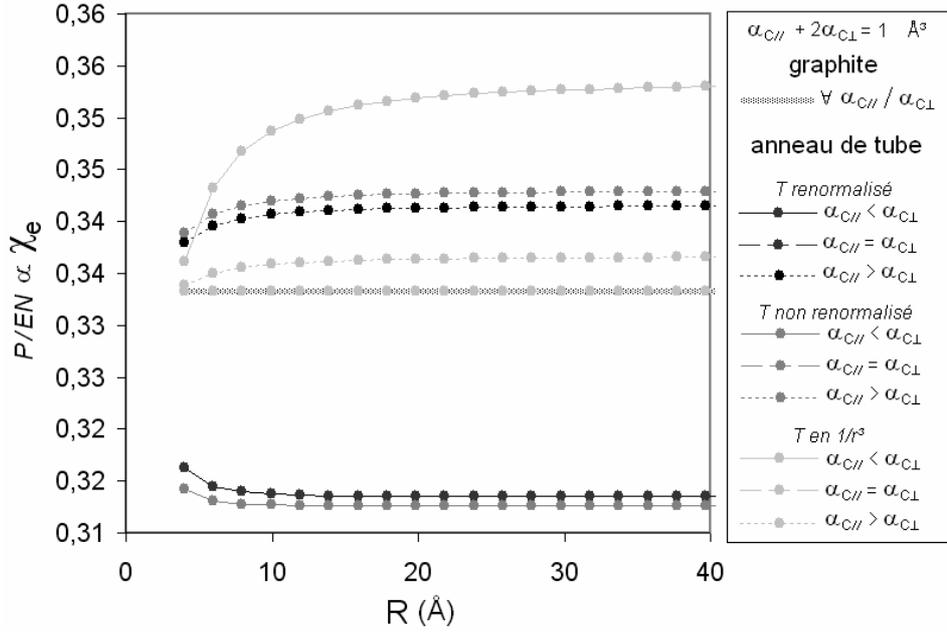


Fig. III-35 Permittivités d'anneaux de tubes en fonction de leur rayon, et du rapport des polarisabilités atomiques du carbone, $\alpha_{C//}/\alpha_{C\perp}$, dans le cas d'un propagateur renormalisé (en noir), d'un propagateur non renormalisé (en gris sombre), ou bien encore avec un propagateur simplifié en $1/r^3$. La seule condition est la conservation de la trace du tenseur de polarisabilité atomique du carbone à 1 \AA^3 .

La propriété de non additivité des permittivités s'insère dans le cadre général de l'étude des caractéristiques diélectriques de mélanges à base de matériaux possédant des constantes diélectriques différentes. Plusieurs formules permettent par exemple de calculer la constante diélectrique de matériaux composites. Ainsi, la formule de Bruggeman [144] établit le lien entre les propriétés diélectriques d'un matériau composite, à partir de la connaissance des propriétés diélectriques de ses constituants, et de leurs fractions volumiques f . Par exemple, pour deux constituants a et b de fractions volumiques respectives f_a et f_b :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon} = f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \quad \text{Eq. III-35}$$

où ϵ_{eff} est la constante diélectrique effective du milieu composite, et ϵ varie selon le modèle utilisé. Si le constituant a est incorporé dans une matrice de constituant b , de façon suffisamment diluée pour négliger les interactions mutuelles, alors selon le modèle de Maxwell-Garnett [145], $\epsilon = \epsilon_a$ et le second terme de l'Eq. III-35 est le seul à rester. En revanche, si les deux constituants sont étroitement mêlés, et que le milieu effectif lui-même joue le rôle de la matrice, alors $\epsilon = \epsilon_{eff}$ dans le cadre du modèle de Bruggeman proprement dit. Le terme de gauche de l'Eq. III-35 disparaît alors. Ce dernier cas est souvent utilisé lorsque les deux constituants a et b sont dispersés aléatoirement dans le

matériau. Cette théorie a entre autre été utilisée par M. Grujicic *et al.* [146] pour évaluer le changement de permittivité de nanotubes mono-paroi sur lesquels sont adsorbés des molécules, suite aux articles de Chopra *et al.* sur lequel nous avons également travaillé. Cependant, il est délicat de choisir entre le modèle de Bruggeman et celui de Maxwell-Garnett, étant donné la variabilité du taux de couverture des adsorbats. Ce qui conduit M. Grujicic *et al.* à rejeter ce type de modèle. Toutefois, ce modèle ne tient pas compte explicitement de la variation de permittivité des tubes en fonction des paramètres géométriques, du fait de l'absence de prise en compte d'anisotropie. C'est pourquoi une approche totalement microscopique, fondée sur des polarisabilités anisotropes, a été privilégiée dans cette étude, afin de mesurer également l'importance des éventuels effets coopératifs, ainsi que du site d'adsorption. L'anisotropie implique que la conclusion de M. Grujicic *et al.* soit à revoir.

4.5. Étude de la permittivité diélectrique d'un nanotube avec adsorbats

4.5.1. Lois générales

Dans ce qui précède, nous avons montré que le calcul de la permittivité diélectrique aboutit à des valeurs réalistes pour le graphite, le graphène, et les nanotubes, et peut donc être étendu au cas des nanotubes possédant un ou plusieurs adsorbats sur leur surface. Une première analyse a permis de montrer que le dipôle créé dans un nanotube (17,0) sur lequel est adsorbé une molécule de fluorure d'hydrogène, HF, peut s'écrire comme la somme d'un terme induit par le champ extérieur, proportionnel à ce dernier, et d'un terme constant indépendant du champ extérieur, et lié à la présence du champ intra-moléculaire généré par les dipôles permanents (cf. Eq. III-24 et Eq. III-27). Pour ce qui suit, seule la partie induite par le champ extérieur sera prise en compte dans les calculs.

Dans cette section, nous considérerons l'effet de plusieurs types d'adsorbats, polaires ou non-polaires, dont les propriétés diélectriques sont regroupées dans le Tab. III-11 de la page 70. Pour cela, nous nous utiliserons le rapport (ρ) de la permittivité du système {nanotubes + adsorbat(s)}, ϵ_r , sur la permittivité du même nanotube sans adsorbats, ϵ_{r0} :

$$\rho = \frac{\epsilon_r (NT+adsorbat(s)s)}{\epsilon_r (NT)} = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} \quad \text{Eq. III-36}$$

avec $\epsilon_r(NT) = \epsilon_{r0} = 4,1221455$ pour le tube (17,0) de 27,36 Å de long. ρ est une grandeur toujours supérieure à 1.

Ceci nous permettra de relier la susceptibilité des nanotubes de carbone avec molécules adsorbées non seulement aux caractéristiques géométriques, R et L , des nanotubes, mais aussi à la polarisabilité des adsorbats. Ainsi, une première étude a porté sur des tubes dont la longueur variait de 57,6 Å à 126,72 Å, et le rayon de 5,56 Å à 47,64 Å (du (14,0) au (120,0), tous traités comme des semi-conducteurs quels que soient leurs indices).

Une deuxième étude nous a ensuite permis de montrer une dépendance de la permittivité d'un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long, en fonction de la polarisabilité des molécules adsorbées dans le plan transverse au tube (variant de 0,2 à 12 Å³ environ) et du site d'adsorption de la molécule.

Les résultats du rapport des permittivités montrent une très bonne linéarité avec l'inverse de la longueur des nanotubes, tant que $L \gg R$ (cf. Fig. III-36). Cependant, pour des tubes de longueur inférieure à une vingtaine d'angström, la variation n'est plus linéaire, ce qui s'explique par le fait que la portée des interactions de polarisation de la molécule adsorbée est alors supérieure à la taille du tube. De plus, l'ordonnée à l'origine est approximativement toujours égale à 1,00, en accord avec le fait que pour $L \rightarrow \infty$, l'influence de la molécule tend vers zéro, et donc $\epsilon_r \rightarrow \epsilon_{r0}$.

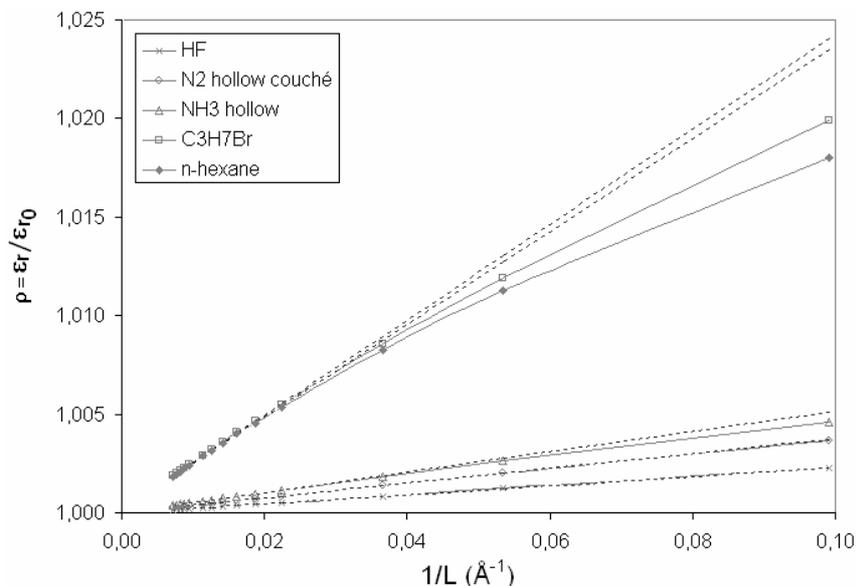


Fig. III-36 Variations du rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ en fonction de l'inverse de la longueur des tubes, avec une diminution de la pente pour les plus petits tubes. Ceci résulte d'un effet de bord puisque la portée effective de l'interaction dipolaire de l'adsorbat dépasse alors la longueur du tube.

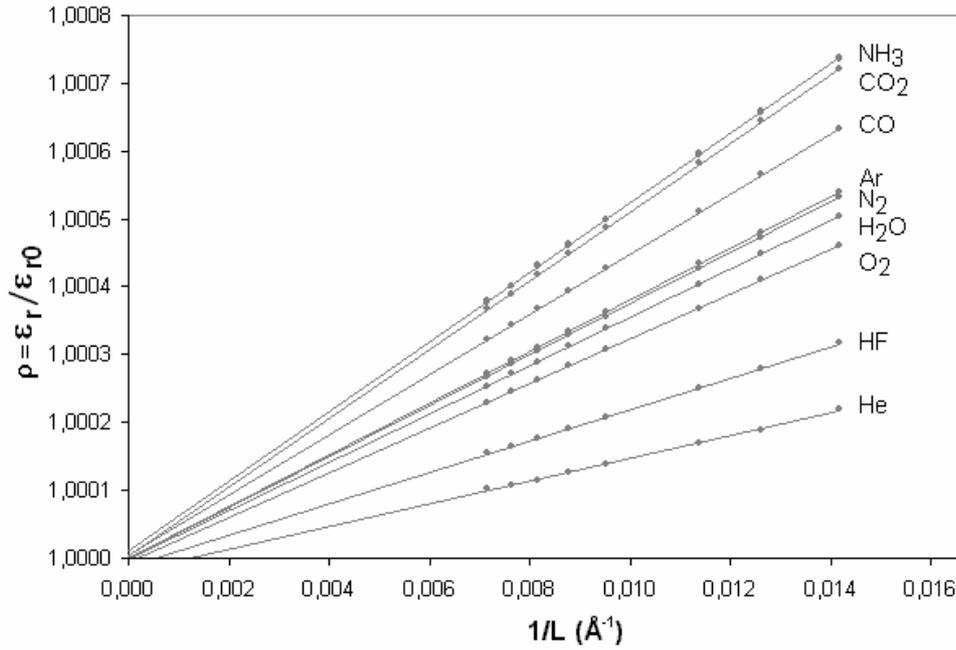


Fig. III-37 Variations du rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ en fonction de l'inverse de la longueur des tubes pour les longueurs importantes. On observe une très bonne linéarité des courbes (coefficient de corrélation toujours supérieur à 0,99).

En représentant la pente des droites ainsi obtenues en fonction de la polarisabilité moléculaire, nous obtenons une courbe croissante mais avec un mauvais coefficient de régression linéaire. En fait, nous avons montré que la polarisabilité de l'adsorbat intervient effectivement, mais pas par sa trace moyenne comme nous aurions pu nous y attendre en premier lieu. Le tenseur de polarisabilité de l'admolécule, au même titre que les tenseurs des atomes de carbone, est exprimé dans la base globale des axes principaux du tube. Ce tenseur n'est donc plus diagonal, il est le résultat du changement de base et s'écrit :

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}_{admol} = R^t \begin{pmatrix} \alpha_{admol\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{admol//} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{admol//} \end{pmatrix} R = \begin{pmatrix} \alpha_{admol\ xx} & \alpha_{admol\ xy} & \alpha_{admol\ xz} \\ \alpha_{admol\ yx} & \alpha_{admol\ yy} & \alpha_{admol\ yz} \\ \alpha_{admol\ zx} & \alpha_{admol\ zy} & \alpha_{admol\ zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-37}$$

Les régressions linéaires ont été réalisées pour les trois combinaisons différentes des composantes diagonales de ce tenseur. Seule la moyenne des deux composantes $\alpha_{admol\ xx}$ et $\alpha_{admol\ yy}$ permet de lisser à peu près correctement la courbe $\frac{\partial \rho}{\partial (1/L)} = f(\alpha_{admol})$. Comme le nanotube est orienté selon z , cette quantité, que nous appelons α_t , est égale à

$$\alpha_t = \frac{\alpha_{admol\ xx} + \alpha_{admol\ yy}}{2} \quad \text{Eq. III-38}$$

où $\alpha_{admol\ xx}$ et $\alpha_{admol\ yy}$ sont les composantes du tenseur de polarisabilité de la molécule adsorbée exprimées dans la base (x,y,z) du nanotube, avec z suivant l'axe du tube, et les deux autres composantes contenues dans le plan transverse du nanotube.

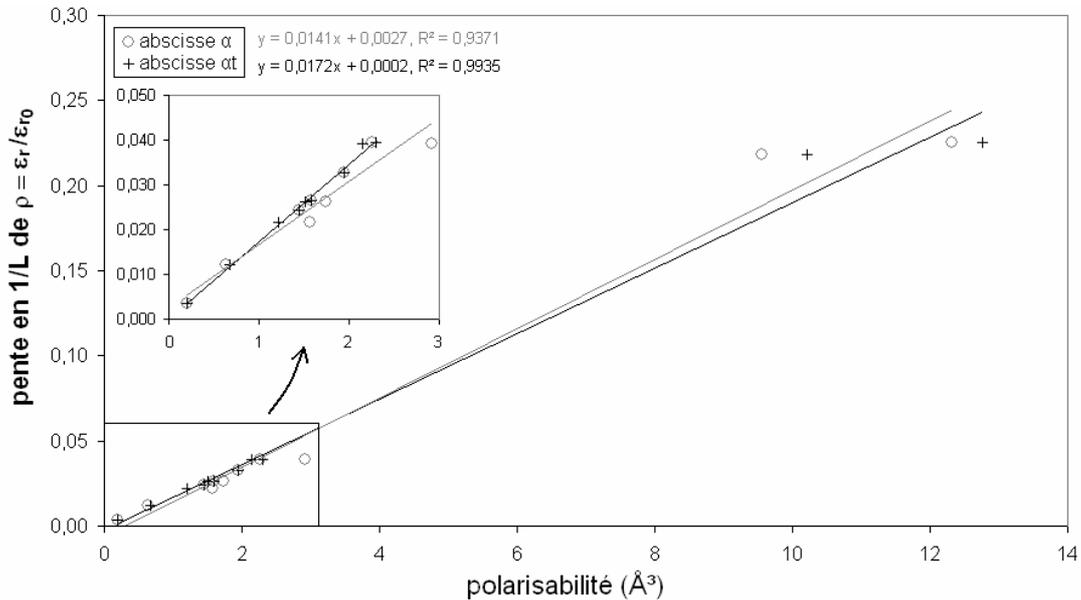


Fig. III-38 Variations de la pente en $1/L$ de ρ , en fonction de la polarisabilité de la molécule adsorbée sur le nanotube (17,0), le coefficient de régression s'améliore significativement si on considère la moyenne de la polarisabilité de la molécule suivant le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube.

Ce résultat est compréhensible car le dipôle axial créé dans le tube par l'admolécule (pour un champ extérieur dans le même sens), est antiparallèle avec le dipôle de l'admolécule, et son action est donc partiellement annulée. Cependant, le dipôle créé transversalement dans le tube (donc pour un champ extérieur transverse) est orienté dans le même sens que le dipôle de l'admolécule, d'où une amplification de son influence (cf. Fig. III-39). C'est pour cette raison que la permittivité est davantage sensible à la polarisabilité de l'admolécule suivant le plan transverse du tube.

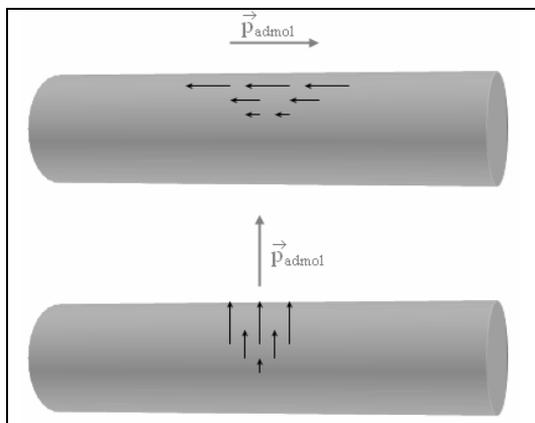


Fig. III-39 Le dipôle induit de l'admolécule induit lui-même des dipôles dans le nanotube. Si le champ extérieur est axial, le dipôle induit dans le tube par l'admolécule contredit celui de l'admolécule. En revanche, si le champ extérieur est transverse, le dipôle créé dans le tube par l'admolécule est dans le même sens que celui de l'admolécule, ce qui exalte la réponse du tube selon cette direction.

Le rapport des permittivités $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ obéit donc à une loi du type :

$$\rho = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} = \frac{1}{L} \frac{1}{f(R)} \alpha_t + 1,00 \quad \text{Eq. III-39}$$

avec $f(R)$ une fonction qui dépend du rayon des tubes. Bien sûr, la distance d'adsorption des molécules devrait également apparaître dans l'expression de $f(R)$. De même, l'épaisseur prise pour la paroi des tubes (3,4 Å) influence également la valeur du rapport ρ . Cependant, la distance d'adsorption varie peu pour les différentes molécules, et l'épaisseur n'a pas été modifiée, ce qui en fait des constantes pour cette étude. Il existe cependant une dépendance du site d'adsorption (distance à la surface du tube, polarisabilité de la molécule suivant l'axe du tube), mais ce qui précède montre qu'il est tout de même possible d'obtenir une loi générale qui constitue un raccourci pour obtenir le rapport ρ en connaissant les paramètres des tubes (R et L) et de l'adsorption (nombre de molécules et tenseur de polarisabilité), surtout pour les petites molécules où le lissage est le plus correct.

Pour étudier la dépendance en R de la fonction $f(R)$, nous avons donc réalisé le même travail que précédemment pour des tubes de différents rayons. La fonction $f(R)$ ne varie pas linéairement en R , mais la courbe obtenue peut être lissée avec un très bon coefficient de régression par un polynôme de degré 2 en R , avec de plus une ordonnée à l'origine très proche de zéro. Nous verrons plus loin comment interpréter cette courbe.

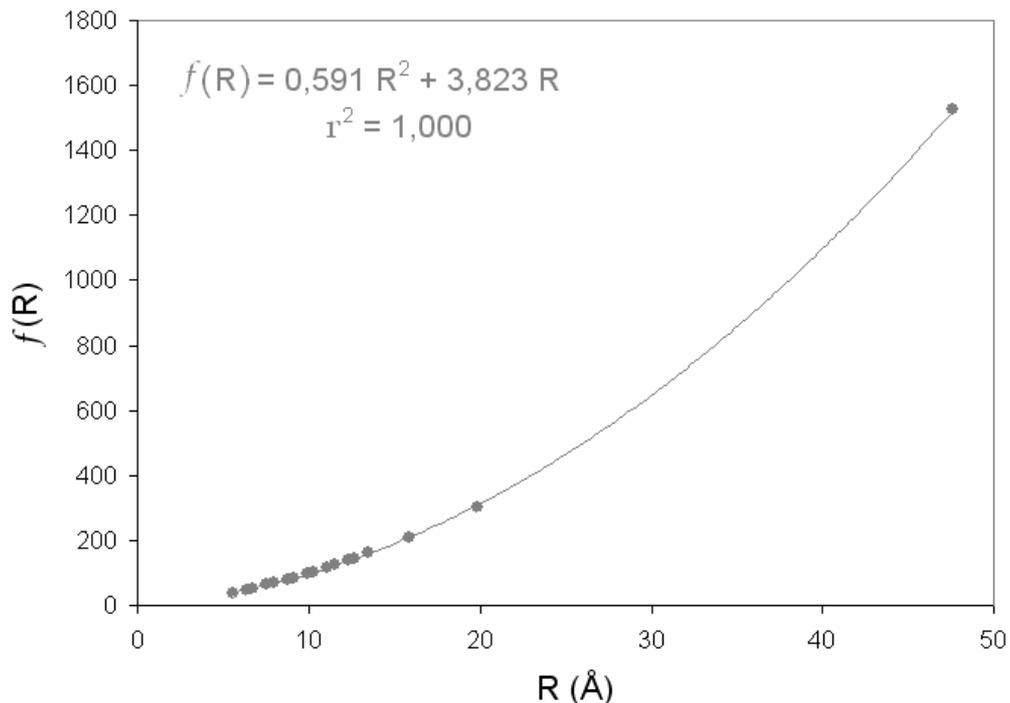


Fig. III-40 Variations de la fonction $f(R)$ en fonction de l'inverse du rayon des tubes.

Dans ce but, nous allons maintenant étudier l'influence de la variation des grandeurs macroscopiques (champ, dipôle total) sur le rapport ρ lors de l'adsorption d'une molécule sur le tube. L'expression générale de la permittivité en fonction du champ macroscopique et de la polarisation (Eq. III-30) peut en effet être développée en fonction des composantes vectorielles afin de calculer l'expression analytique de la trace moyenne de la permittivité diélectrique. Pour cela, nous ferons deux hypothèses simplificatrices :

- Les matrices $[P]$ et $[E_M]$ sont supposées diagonales, même en présence de l'adsorbat :

$$[P] = \begin{pmatrix} P_x(1) & P_x(2) & P_x(3) \\ P_y(1) & P_y(2) & P_y(3) \\ P_z(1) & P_z(2) & P_z(3) \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} P_x & 0 & 0 \\ 0 & P_y & 0 \\ 0 & 0 & P_z \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-40}$$

$$[E] = \begin{pmatrix} E_{Mx}(1) & E_{Mx}(2) & E_{Mx}(3) \\ E_{My}(1) & E_{My}(2) & E_{My}(3) \\ E_{Mz}(1) & E_{Mz}(2) & E_{Mz}(3) \end{pmatrix} \cong \begin{pmatrix} E_{Mx} & 0 & 0 \\ 0 & E_{My} & 0 \\ 0 & 0 & E_{Mz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-41}$$

Cette hypothèse se justifie aisément car les composantes non diagonales ne dépassent pas 0,5 % des composantes diagonales pour le nanotube le plus court (17,0) de 10 Å de long) sur lequel est adsorbée la molécule de bromopropane (la plus forte polarisabilité), et sont bien inférieures pour des tubes plus longs.

Après adsorption, la matrice moment dipolaire passe de $[P]$ à $[P] + [\delta P]$ et le champ macroscopique passe de $[E_M]$ à $[E_M] + [\delta E_M]$

- Nous supposons donc aussi que les matrices $[\delta P]$ et $[\delta E_M]$ sont diagonales, ce qui est raisonnable car les composantes non-diagonales ne sont pas trop importantes par rapport aux composantes diagonales. Elles sont d'autant plus faibles que l'admolécule est faiblement polarisable et que le tube est grand.

Compte tenu de la première hypothèse, la permittivité avant adsorption s'écrit :

$$[\epsilon_{r0}] = \frac{1}{\epsilon_0 V} [P] [E_M]^{-1} \approx \frac{1}{\epsilon_0 V} \begin{pmatrix} \frac{P_x}{E_{Mx}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{P_y}{E_{My}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{P_z}{E_{Mz}} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-42}$$

Tandis qu'après adsorption, la permittivité peut être représentée de façon approchée par :

$$[\epsilon_r] = \frac{1}{\epsilon_0 V} [P + \delta P] [E_M + \delta E_M]^{-1} \approx \frac{1}{\epsilon_0 V} \begin{pmatrix} \frac{P_x + \delta P_x}{E_{Mx} + \delta E_{Mx}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{P_y + \delta P_y}{E_{My} + \delta E_{My}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{P_z + \delta P_z}{E_{Mz} + \delta E_{Mz}} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. III-43}$$

Si l'on utilise maintenant des développements limités au premier ordre pour les expressions du type $(1+\delta)^{-1} \approx 1-\delta$ avec $\delta \ll 1$, on obtient après développement :

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} &\approx 1 + \frac{E_{My}E_{Mz} \delta P_x + E_{Mx}E_{Mz} \delta P_y + E_{Mx}E_{My} \delta P_z}{P_x E_{My} E_{Mz} + E_{Mx} P_y E_z + E_{Mx} E_{My} P_z + 3\epsilon_0 V E_{Mx} E_{My} E_{Mz}} \\ &\quad - \frac{\frac{P_x E_{My} E_{Mz}}{E_{Mx}} \delta E_{Mx} + \frac{P_y E_{Mx} E_{Mz}}{E_{My}} \delta E_{My} + \frac{P_z E_{Mx} E_{My}}{E_{Mz}} \delta E_{Mz}}{P_x E_{My} E_{Mz} + E_{Mx} P_y E_{Mz} + E_{Mx} E_{My} P_z + 3\epsilon_0 V E_{Mx} E_{My} E_{Mz}} \\ &\quad - \frac{\frac{E_{My} E_{Mz}}{E_{Mx}} \delta E_{Mx} \delta P_x + \frac{E_{Mx} E_{Mz}}{E_{My}} \delta E_{My} \delta P_y + \frac{E_{Mx} E_{My}}{E_{Mz}} \delta E_{Mz} \delta P_z}{P_x E_{My} E_{Mz} + E_{Mx} P_y E_{Mz} + E_{Mx} E_{My} P_z + 3\epsilon_0 V E_{Mx} E_{My} E_{Mz}} \end{aligned} \quad \text{Eq. III-44}$$

où ϵ_{r0} et ϵ_r sont les traces moyennes des tenseurs de permittivité et $\delta E_x, \delta P_x \dots$ les composantes diagonales des tenseurs de champ et de polarisation liées à la présence de l'adsorbat. Le rapport des permittivités peut donc s'écrire comme la somme de trois termes. Le premier terme dépend uniquement des variations de polarisation suite à la présence de l'adsorbat. Le deuxième est lié aux variations de champ macroscopique en présence d'un adsorbat, enfin le troisième terme est très inférieur aux deux précédents car il fait intervenir le produit de deux variations.

Des calculs rapides permettent de vérifier la validité de cette expression. Ainsi, pour le nanotube (17,0) de 10,08 Å de longueur et possédant un bromopropane adsorbé sur sa surface, le calcul complet à partir de l'équation auto-cohérente donne un rapport des permittivités de 1,00855, tandis que le calcul approché par le développement ci-dessus (Eq. III-44) aboutit à un rapport de permittivité de $\rho' = 1,00850$. L'erreur, calculée uniquement en considérant l'écart de ρ par rapport à l'unité, $((\rho - 1) - (\rho' - 1))/(\rho - 1) \times 100$ (sinon la valeur trouvée n'est pas représentative étant donné que l'écart est forcément faible devant l'unité) vaut moins de 0,6 % pour l'adsorption du bromopropane sur un très petit tube de 10,8 Å de long, ce qui représente le cas le moins favorable (la perturbation due à l'admolécule est maximale, et le tube est très petit). Les résultats sont nettement améliorés dans le cas de nanotubes de longueur importante et pour des adsorbats faiblement polarisables. De plus, le calcul montre que le terme contenant les variations de moment dipolaire est nettement supérieur au terme faisant intervenir les variations de champ électrique, lui-même très supérieur au terme contenant le produit des deux

variations. C'est donc le terme contenant la variation de moment dipolaire total, due à la présence de l'adsorbat, qui détermine la valeur du rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$, ainsi que sa dépendance par rapport aux paramètres géométrique R et L des tubes :

$$\rho = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} \approx 1 + \frac{E_y E_z \delta P_x + E_x E_z \delta P_y + E_x E_y \delta P_z}{P_x E_y E_z + E_x P_y E_z + E_x E_y P_z + 3\epsilon_0 V E_x E_y E_z} \quad \text{Eq. III-45}$$

On a donc une variation en $\rho \approx 1 + \frac{E_M^2 \delta P}{P E_M^2 + 3\epsilon_0 V E_M^3}$ ou $P = 4\pi\epsilon_0 \alpha E_0$ est le moment dipolaire total du nanotube, proportionnel à E_0 . La polarisabilité du nanotube sans adsorbat, α , est proportionnelle au volume $V = 2\pi R L d$ pour des tubes de longueur suffisante (cf. calculs du § 3.3.3) donc $P \propto E_0 V$. La quantité $(\rho - 1)$ est donc approximativement proportionnelle à $\delta P / E_M V$ (c'est majoritairement la variation de dipôle total dans le tube qui est à l'origine d'un décalage en permittivité). Le champ macroscopique d'un tube infini est quant à lui une fonction affine du rayon des tubes, surtout pour ceux de petit rayon (cf Fig. III-41). On peut donc dire que $(\rho - 1)$ est à peu près proportionnel à $\delta P / R V$.

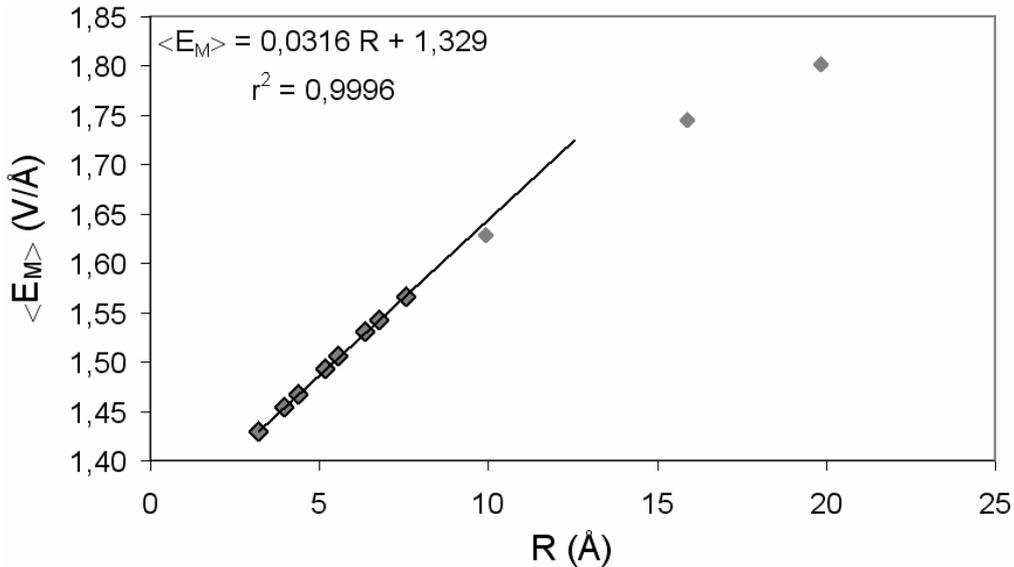


Fig. III-41 Représentation de la moyenne du champ macroscopique dans des tubes $(n,0)$, en fonction du rayon des tubes. On observe une variation linéaire du champ pour les plus petits rayons (points et courbe de régression en noir).

On peut donc raisonnablement penser que la forme des courbes obtenues en fonction de $1/L$ et $1/R$ est contenue majoritairement dans le rapport $\delta P / R V$, où δP comprend le dipôle créé dans le tube par la molécule adsorbée sur sa surface, et le dipôle induit sur l'admolécule elle-même (mais ce dipôle ne varie pas de manière significative avec les paramètres du tube, c'est une constante).

Pour confirmer l'ensemble de ces résultats, considérons le cas simple d'une interaction dipolaire en $1/r^3$ entre l'adsorbat et les atomes de carbone du nanotube. Dans ce cas, le dipôle créé dans le tube par la molécule adsorbée sera le résultat de l'intégration de ce propagateur simplifié sur la surface du tube. L'avantage de réaliser une intégration plutôt qu'une sommation discrète sur les atomes est de pouvoir accéder à une expression analytique. La distance entre l'adsorbat et un point de la surface du tube vaut :

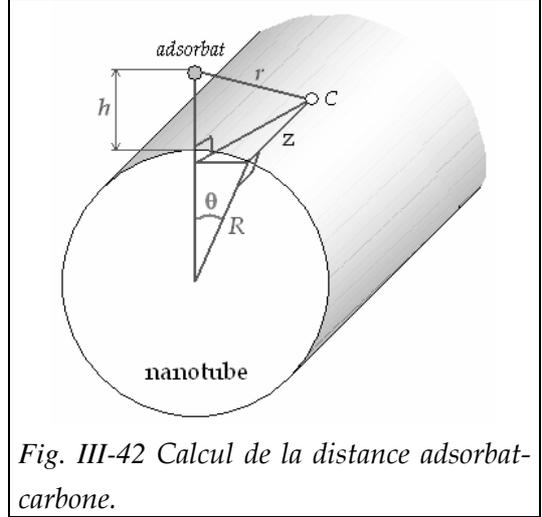


Fig. III-42 Calcul de la distance adsorbat-carbone.

$$r = \sqrt{h^2 + z^2 + 2R(R+h)(1 - \cos \theta)} \quad \text{Eq. III-46}$$

L'intégration du propagateur simplifié sur toute la surface du nanotube divisée par R et par son volume est :

$$I = \frac{1}{V} \frac{1}{R} \int_S \frac{dS}{r(z, \theta)^3} \quad \text{Eq. III-47}$$

$$\Leftrightarrow I = \frac{1}{2\pi R^2 L d} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{R d\theta dz}{(h^2 + z^2 + 2R(R+h)(1 - \cos \theta))^{3/2}} \quad \text{Eq. III-48}$$

$$\Leftrightarrow I = \frac{2}{\pi R L d} \int_0^{L/2} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta dz}{(h^2 + z^2 + 2R(R+h)(1 - \cos \theta))^{3/2}} \quad \text{Eq. III-49}$$

D'après ce qui précède, la quantité $(\rho - 1)$ doit varier de la même manière que cette intégration :

$$\rho^{-1} \propto I = \frac{1}{V} \frac{1}{R} \int_S \frac{dS}{r(z, \theta)^3} \quad \text{Eq. III-50}$$

où le rapport $1/R$ correspond à la variation du champ macroscopique dans le tube en fonction de leur rayon.

La résolution analytique de cette intégrale bornée (donc pour un tube de longueur finie) est assez complexe, son évaluation se fera numériquement. Les résultats ont été obtenus avec $h = 3,0 \text{ \AA}$, $d = 3,4 \text{ \AA}$.

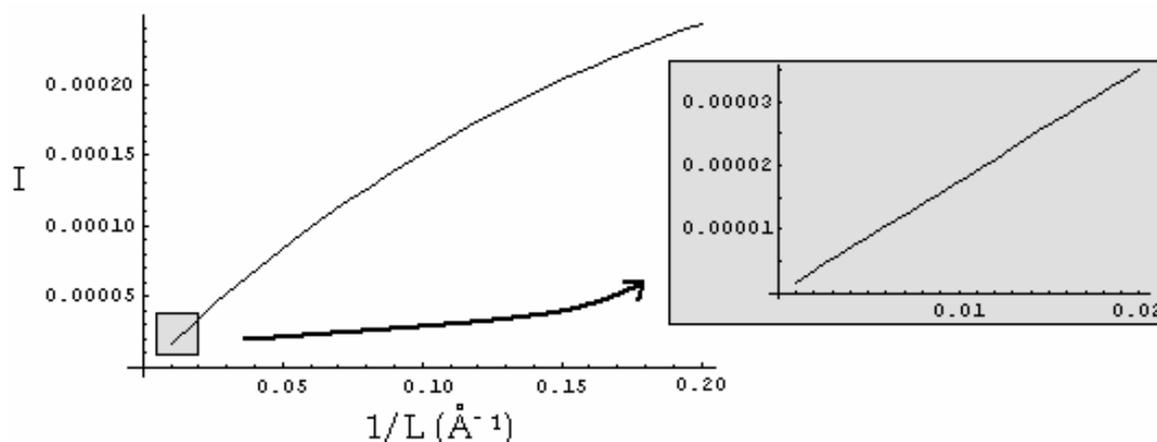


Fig. III-43 Représentation de l'intégrale I en fonction de $1/L$, montrant la grande similitude avec les courbes de ρ en fonction de $1/L$ (cf Fig. III-36), avec une diminution de la pente pour les petites longueurs de tube lorsque la portée de l'interaction en $1/r^3$ est supérieure à la taille du tube, et que la limite de convergence de l'intégrale n'est donc pas encore atteinte.

Le graphe de la Fig. III-38 représente la pente de la Fig. III-37 pour les grandes valeurs de L , en fonction du rayon des tubes. Il n'est donc pas nécessaire de conserver une intégrale I bornée en fonction de L , cette dernière sera donc intégrée de $-\infty$ à $+\infty$ (donc pour des tubes infinis ou de longueur très importante), ce qui nous permet d'obtenir une expression analytique pour l'intégrale :

$$\rho-1 \propto I = \frac{2}{\pi R L d} \int_0^{+\infty} \int_0^{\pi} \frac{d\theta dz}{(h^2 + z^2 + 2R(R+h)(1-\cos\theta))^{3/2}} = \frac{2}{R L d h (R+2h)} \quad \text{Eq. III-51}$$

Le lissage obtenu avec l'expression analytique de I est représenté dans la Fig. III-44. Les similitudes entre les deux courbes sont importantes. Le lissage réalisé précédemment montrait bien une variation polynomiale d'ordre 2 selon R , comme c'est le cas pour le dénominateur de l'intégrale I . De plus, l'expression analytique obtenue ci-dessus pour des tubes infinis nous permet de vérifier la validité du calcul intégral. En effet, le terme analytique dépend de la hauteur d'adsorption des molécules ($R+2h$), la hauteur doit donc être égale au rapport $3,823/(2 \times 0,591)$, soit $3,23 \text{ \AA}$, ce qui est assez correct car les hauteurs d'adsorption des molécules se situent autour de 3 à $3,5 \text{ \AA}$. Comme les courbes ont été obtenues pour l'ensemble des molécules, la moyenne se situe autour de $3,1$ à $3,2 \text{ \AA}$. Ceci constitue une justification supplémentaire de la validité du modèle analytique.

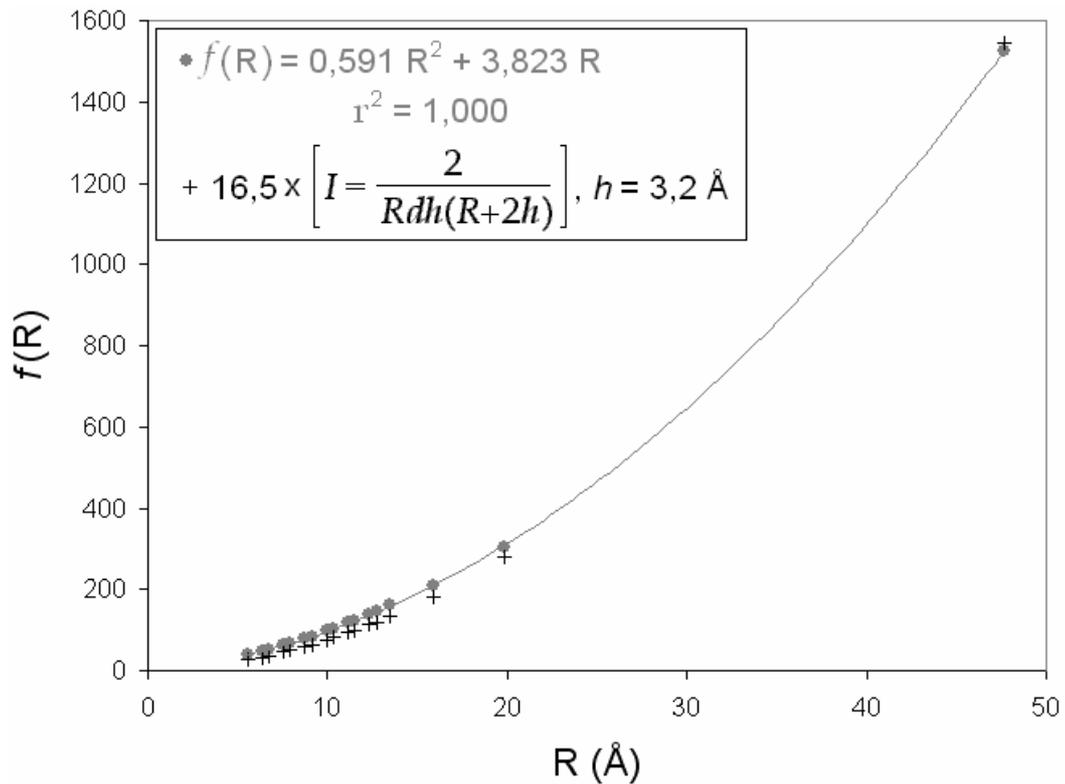


Fig. III-44 Représentation de la fonction $f(R)$ (en gris) et du lissage par l'intégrale I (en noir), montrant la grande similitude avec les courbes de la fonction $f(R)$. Pour calculer l'intégrale, nous avons considéré une hauteur moyenne $h = 3,2 \text{ \AA}$ (pour l'ensemble des admolécules).

L'étude que nous avons réalisé nous a permis d'obtenir une loi générale pour la variation du rapport ρ , en fonction des paramètres géométriques du tube, et la polarisabilité de l'admolécule :

$$\rho^{-1} = \frac{1}{0,591} \times \frac{1}{R(R+2h) \times L} \times \alpha_t \quad \text{Eq. III-52}$$

Cependant, les calculs ont été effectués avec une seule molécule sur un tube dont les paramètres géométriques, R et L , ont été modifiés de manière à simuler un taux de recouvrement variable. Il serait intéressant de faire varier le taux de recouvrement de manière plus réaliste, en ajoutant plusieurs molécules sur le tube, car nous n'avons pas tenu compte des éventuelles interactions entre admolécules. Ces interactions peuvent influencer le résultat et invalider la propriété de linéarité avec l'inverse de la longueur des tubes, l'effet global devenant supérieur à la somme des effets individuels dus à chaque molécule isolée sur le même nanotube. Nous allons donc devoir vérifier que les effets coopératifs restent de faible intensité pour des taux de recouvrement raisonnables.

4.5.2. Influence des effets coopératifs

Les résultats antérieurs ont été obtenus en variant les paramètres géométriques du nanotube, mais en s'affranchissant des éventuels effets coopératifs entre molécules adsorbées (une seule molécule était adsorbée à la fois). Ce raisonnement n'est valable que pour des taux de recouvrement suffisamment faibles et des molécules suffisamment isolées pour négliger les interactions mutuelles. Il est donc essentiel de s'intéresser aux effets coopératifs entre adsorbats de manière à tester les limites de validité du modèle phénoménologique (Eq. III-52). Un capteur idéal serait un capteur essentiellement sensible à la quantité de molécules adsorbées sur leur surface, et qui ne serait pas trop sensible à la répartition des molécules. Pour vérifier cela, les géométries d'adsorption de molécules polaires et non polaires (HF et N₂) sur un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long, ont été optimisées selon deux configurations différentes : soit très éloignées les unes des autres, soit très proches (donc avec des géométries d'équilibre très différentes en ce qui concerne les molécules dipolaires). Les résultats sont présentés dans la Fig. III-45.

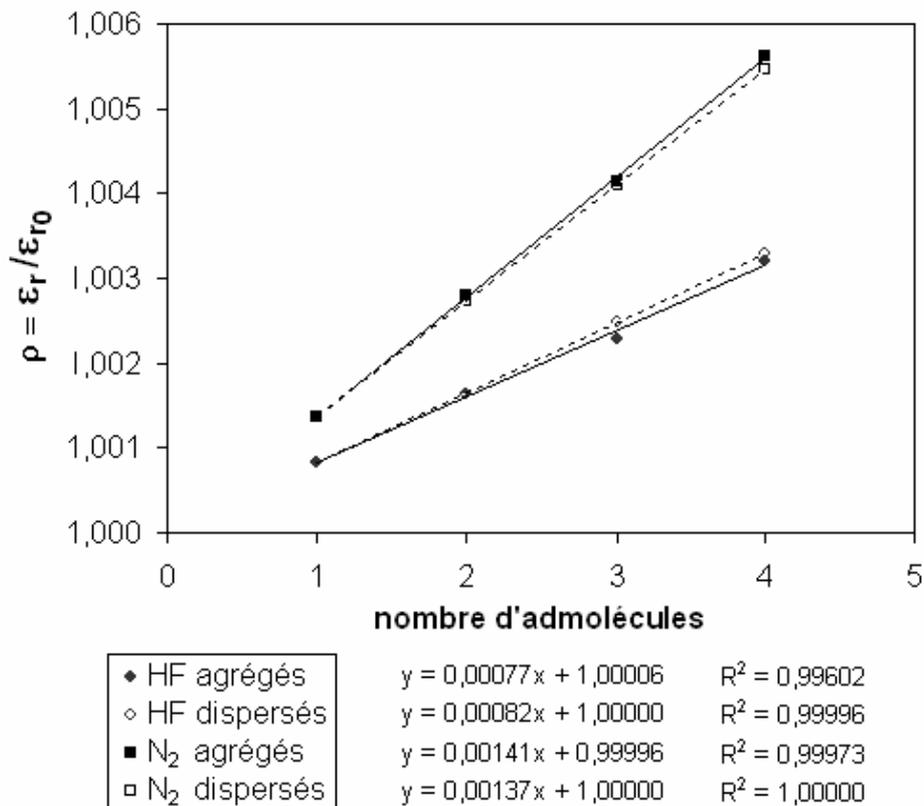


Fig. III-45 Influence des effets coopératifs sur le rapport des permittivités pour HF et N₂.

A première vue, les effets coopératifs sont faibles pour les petits agrégats contenant au maximum quatre molécules. On peut noter que le rapport des permittivités augmente avec l'agrégation pour le N₂ car l'interaction nanotube-molécule et molécule-molécule favorisent toutes deux une géométrie plane à cause du moment quadripolaire de

la molécule, et par exemple pour quatre molécules, α_t passe de $1,54 \text{ \AA}^3$ pour les molécules dispersées à $1,66 \text{ \AA}^3$ pour le cas des molécules agrégées. Dans le cas de HF, le moment dipolaire permanent tend à coucher les molécules sur le tube et à former un losange. Ce changement de configuration diminue la polarisabilité α_t dans le plan transverse du tube car la polarisabilité axiale de la molécule, qui n'intervient plus dans α_t , était plus importante que sa composante transverse. Ainsi, pour quatre molécules, la polarisabilité dans le plan transverse du tube α_t passe de $0,67 \text{ \AA}^3$ pour les molécules dispersées à $0,62 \text{ \AA}^3$ pour le cas des molécules agrégées. D'où la diminution du rapport des permittivités lors de l'agrégation de HF.

L'étude n'a été effectuée que sur de petites molécules, avec toutefois la démonstration que les effets coopératifs sont de faible amplitude, mais dans le cas de molécules plus grosses, telles que l'acétone, il est à craindre que l'influence de l'agrégation des molécules ne soit plus importante. De plus, ce modèle étant strictement limité aux réactions de physisorption, on pourrait craindre également que les échanges électroniques ayant lieu lors de chimisorption ne donnent lieu à des polarisabilités ioniques beaucoup plus importantes.

Afin d'évaluer la pertinence du modèle proposé, les résultats obtenus vont donc maintenant être comparés avec les valeurs expérimentales de décalages en fréquence issues du capteur expérimental de l'équipe de A. M. Rao [78].

4.5.3. Confrontation avec l'expérience

D'après Chopra *et al.* [78], la fréquence propre de leur résonateur est liée à la permittivité relative de la couche de nanotubes adsorbée sur le capteur par la relation :

$$f = \frac{1,841 c}{2\pi a \sqrt{\epsilon_r}} \quad \text{Eq. III-53}$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide et a le rayon du résonateur en cuivre.

L'adsorption de molécules à la surface des nanotubes modifie leur permittivité de ϵ_{r0} à ϵ_r , et déplace la fréquence de résonance. Toutefois, l'équation ci-dessus nous indique que le rapport des deux fréquences est égal à la racine carrée du rapport des deux permittivités, avec ou sans adsorbat :

$$\frac{f_0}{f} = \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}}} = \sqrt{\rho} \quad \text{Eq. III-54}$$

Nous pourrions donc comparer nos résultats pour ρ à ceux de f_0^2/f^2 issus des travaux de l'équipe de Rao (cf. Fig. III-47). Toutefois, pour évaluer quantitativement l'accord entre ces deux résultats, nous enlèverons leur partie constante (1) en comparant $\rho-1$ à $(f_0^2/f^2)-1$, ce qui nous conduit à comparer des variations très faibles et donc à être très sensibles au moindre désaccord.

adsorbats	site	$\Delta\epsilon_r$	ϵ_r/ϵ_{r0}	f_0^2/f^2	%
He	à 2Å de la surface	0,0021225	1,00051		
HF	hollow	0,0056342	1,00083		
H ₂ O		0,0053132	1,00129		
O ₂		0,0049776	1,00121	1,00118	-2,0
Ar		0,0056517	1,00137	1,00067	-105,0
N ₂	hollow couché	0,0056342	1,00137	1,00098	-39,8
N ₂	hollow debout	0,0065639	1,00159	1,00098	-62,9
N ₂	toptub couché	0,0057162	1,00139	1,00098	-41,9
N ₂	toptub debout	0,0065654	1,00159	1,00098	-62,9
N ₂	bridge couché	0,0057484	1,00139	1,00098	-42,6
N ₂	bridge debout	0,0065656	1,00159	1,00098	-62,9
CO		0,0065734	1,00159	1,00175	8,9
NH ₃	hollow	0,0075843	1,00184	1,00183	-0,6
NH ₃	top	0,0075869	1,00184	1,00183	-0,7
NH ₃	bridge	0,0075601	1,00183	1,00183	-0,3
CO ₂		0,0076303	1,00185		
C ₃ H ₈		0,0339837	1,00824		
C ₃ H ₇ Br	Couché // axe du NT	0,0352663	1,00856	1,01089	21,4

Tab. III-12 Variations du rapport $\rho = \epsilon_r/\epsilon_{r0}$ en fonction de la molécule adsorbée et du site d'adsorption, sur un tube de 27,36 Å de longueur. Comparaisons avec Chopra et al. L'erreur est calculée sur $\rho - 1$ et $f_0^2/f^2 - 1$ pour ne prendre en compte que la différence par rapport à l'unité.

Les permittivités obtenues pour une même molécule montrent une faible dépendance du site d'adsorption, avec toutefois une plus grande variation lorsque l'axe de la molécule change, comme c'est le cas lorsque la molécule de N₂ passe de la position « debout », à la position « couchée », car sa polarisabilité projetée dans le plan transverse du nanotube α_t varie de manière significative.

L'adoption de conditions aux limites périodiques pour les tubes permet de s'affranchir des effets de bord, qui peuvent se manifester surtout pour les plus grosses molécules, les plus polarisables, dont la portée de l'interaction est supérieure à la taille du tube. Les résultats, présentés dans le Fig. III-47, mettent en évidence un assez bon accord avec les valeurs expérimentales. Une périodisation de 30,24 Å (c'est-à-dire une molécule

tous les 30,24 Å de tube) semble correspondre à un taux de recouvrement inférieur à celui de Rao *et al.* tandis que la périodisation de 25,92 Å est équivalente à un taux de recouvrement supérieur aux conditions expérimentales. La périodisation permet effectivement de diminuer l'écart entre théorie et expérience pour le bromopropane, ce qui était prévisible étant donné que nous nous affranchissons des effets de bord pour cette molécule très polarisable.

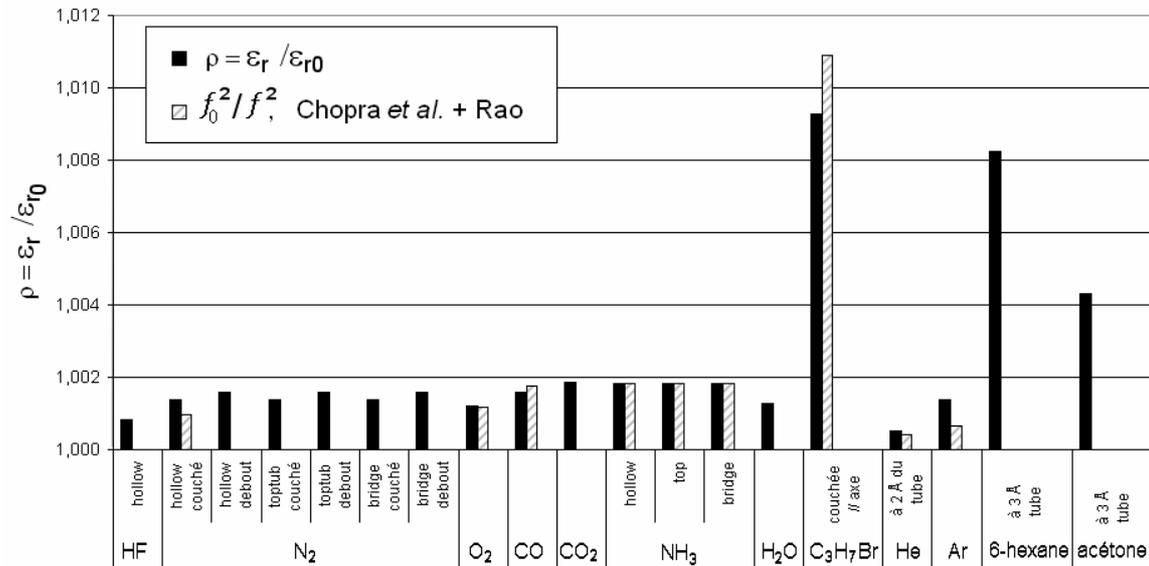


Fig. III-46 Variations du rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ en fonction de la molécule adsorbée et du site d'adsorption pour un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long, comparaisons avec Chopra et al.[77], et A. M. Rao (communication privée).

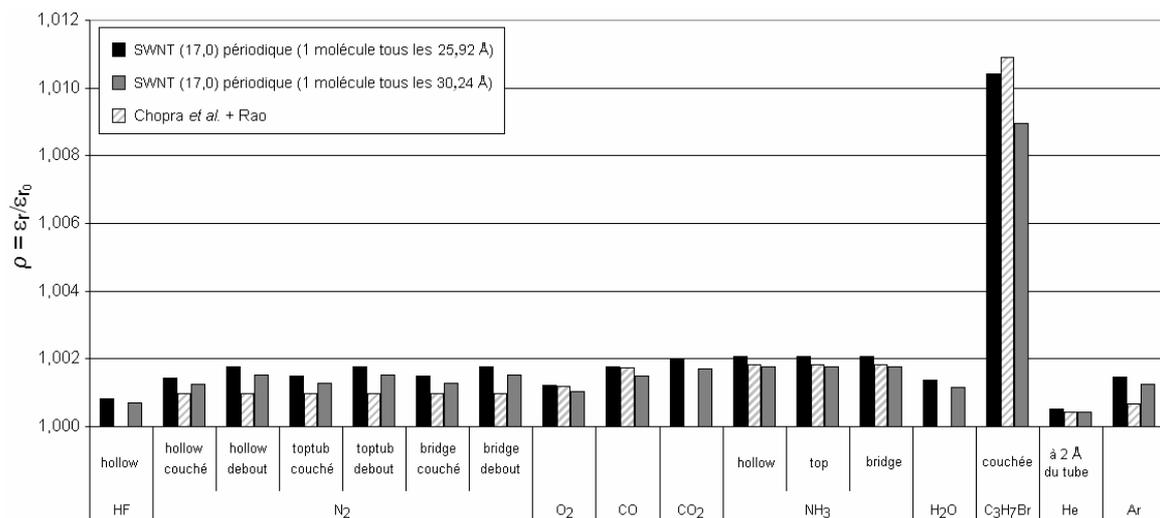


Fig. III-47 Rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ en fonction de la molécule adsorbée et du site d'adsorption pour des tubes périodiques, avec deux périodes différentes, comparaisons avec Chopra et al. [77].

4.5.4. Étude des mélanges

Dans les conditions expérimentales, le capteur peut être soumis à des mélanges, ou détecter des traces gazeuses dans l'air, d'où l'intérêt d'étudier la réponse des nanotubes à un mélange de plusieurs gaz. Dans la Fig. III-48 est représentée la réponse du tube (17,0) de 27,36 Å de long à un mélange en quantités variables de bromopropane et de n-hexane (4/0, 3/1, 1/3, 0/4)

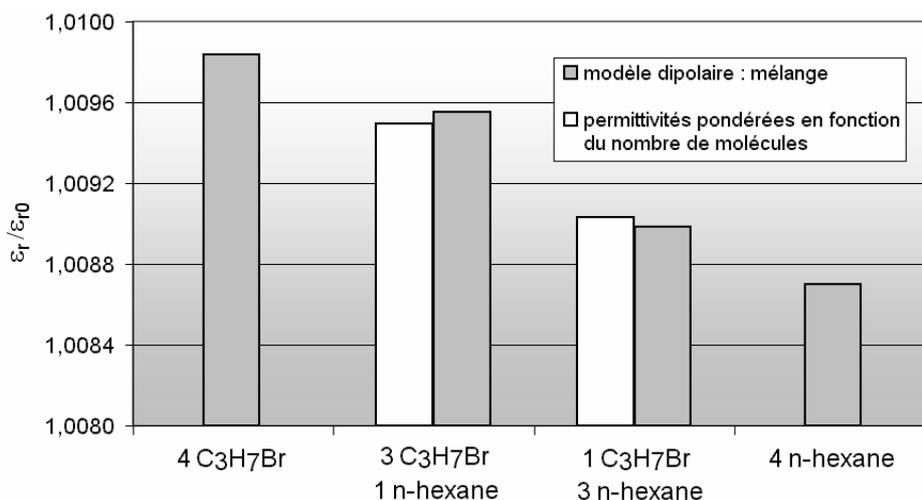


Fig. III-48 Rapports $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ pour des mélanges de bromopropane et de n-hexane en quantité variable adsorbés sur le tube (17,0). En gris, les résultats du modèle d'interactions dipolaires. En blanc, les résultats obtenus en faisant la somme pondérée par les fractions molaires des rapports de permittivité des corps purs correspondants.

Le rapport des permittivités a ensuite été pondéré par le nombre de molécules de chaque type, en prenant comme référence le rapport obtenu pour quatre bromopropane ou quatre n-hexane (soit 3/4 ou 1/4 de la valeur de référence), et est représenté en blanc sur l'histogramme. Ce résultat démontre que la loi des mélanges pondérés par le nombre de molécules est réaliste même pour de grosses molécules. Cependant, les éventuels transferts d'électrons sont négligés dans cette étude, de même que la possibilité de créer des agrégats de taille importante.

4.5.5. Influence de la polarisabilité atomique du carbone

Nous savons que les résultats obtenus dépendent peu des paramètres fixés dans le § 2.5 page 34, paramètres qui ont été calibrés de manière à retrouver au mieux les polarisabilités expérimentales des fullerènes et nanotubes. Cependant, les résultats obtenus en ce qui concerne les adsorptions de molécules sur les nanotubes peuvent

dépendre fortement de ces paramètres. Il est donc essentiel de vérifier leur impact sur nos résultats.

Bien que de nombreuses données expérimentales confirment l'anisotropie des polarisabilités atomiques du carbone, le modèle d'interactions dipolaires a été testé pour des polarisabilités isotropes, avec pour seule condition de conserver la trace du tenseur, soit $2,47 \times 2 + 0,86 = 5,8 \text{ \AA}^3$. Le tenseur de polarisabilité est toujours diagonal dans la base locale de la surface de graphite et ses trois composantes ont pour seule valeur $1,933 \text{ \AA}^3$.

Les étapes sont les mêmes que dans le § 4.5.1 (page 81), avec les mêmes nanotubes $(n,0)$ et les mêmes molécules, et la loi phénoménologique obtenue montre les mêmes variations qu'avec un tenseur de polarisabilité anisotrope :

$$\rho = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}} = \frac{1}{L} \frac{1}{f'(R)} \alpha_t + 1,00 \quad \text{Eq. III-55}$$

avec toutefois une dépendance moins marquée en α_t . La moyenne dans les trois directions de la polarisabilité de l'adsorbat lisse quasiment aussi bien les courbes, avec un coefficient de régression de 0,99 tout aussi correct. Cependant, la fonction $f'(R)$ diffère notablement de la fonction $f(R)$, obtenue précédemment pour des polarisabilités anisotropes du carbone. Pour les petits rayons, les deux fonctions sont proches, c'est pourquoi les résultats pour l'adsorption sur le tube $(17,0)$ de $27,36 \text{ \AA}$ de long sont encore comparables avec l'expérience (cf. Fig. III-50).

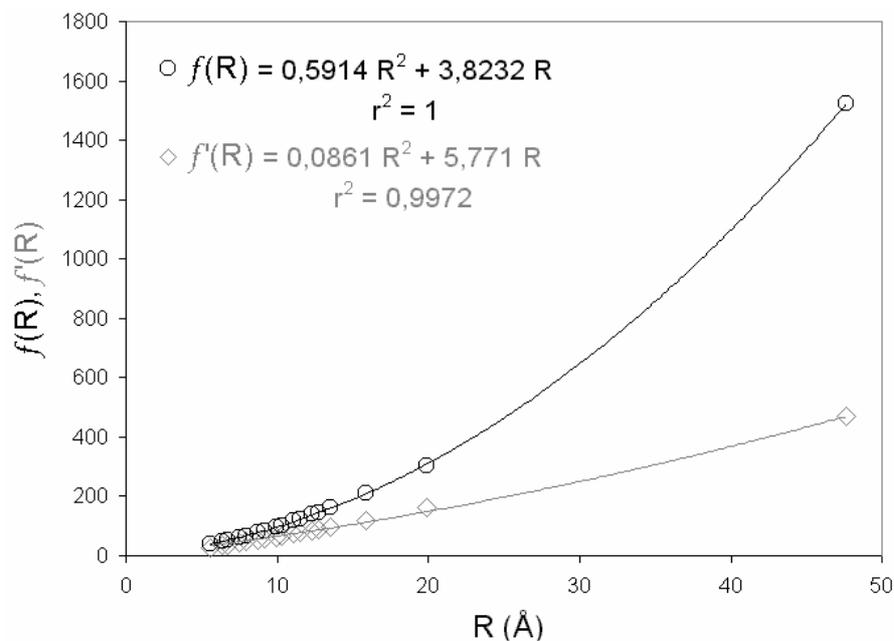


Fig. III-49 Comparaison entre la fonction $f'(R)$, obtenue pour une polarisabilité atomique isotrope, et la fonction $f(R)$, obtenue précédemment avec des polarisabilités atomiques anisotropes.

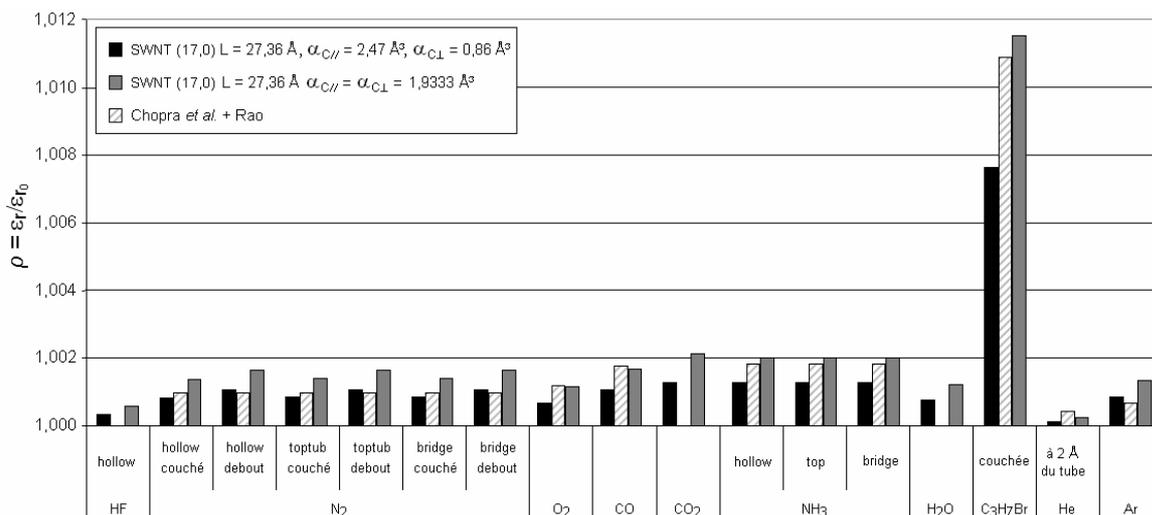


Fig. III-50 Variations du rapport $\rho = \epsilon_r / \epsilon_{r0}$ en fonction de la molécule adsorbée et du site d'adsorption pour un nanotube (17,0) de 27,36 Å de long, en utilisant des polarisabilités anisotropes (en noir), puis en utilisant des polarisabilités isotropes de même trace (en gris). Comparaisons avec Chopra et al.[78], et A. M. Rao (communication privée).

Les comparaisons avec Chopra *et al.* Montrent de petites différences, mais alors que certaines valeurs du rapport ρ sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux (surtout pour les plus grosses molécules), d'autres s'en éloignent davantage (les plus petites molécules telles que NH₃, Ar, N₂). Il est de fait difficile d'effectuer une comparaison objective. Ainsi pourrait-on finalement s'interroger sur l'utilité de prendre le modèle anisotrope par rapport au modèle isotrope, si l'on ne se rappelait pas que le modèle isotrope nous conduirait à la même permittivité relative pour graphite, graphène, et nanotubes !...

4.5.6. Effet de température : polarisabilités orientationnelles

Jusque là, les calculs ont été réalisés en supposant le champ extérieur suffisamment faible pour ne pas jouer sur l'orientation des admolécules. Cependant, les expériences de l'équipe de Rao sont réalisées à température ambiante, la polarisabilité orientationnelle d'une molécule polaire, en μ^2/kT , peut intervenir de manière significative. En effet, à $T = 300$ K, et pour un dipôle de 1 Debye, la polarisabilité orientationnelle est d'environ 8 Å³, ce qui est en général largement supérieur à la polarisabilité électronique de la molécule, comme c'est le cas pour la plupart des petites molécules (HF, NH₃, et H₂O par exemple). Bien sûr, si la molécule est piégée dans un puits de potentiel, comme c'est le cas pour les molécules adsorbées dans des sites à la surface du nanotube, alors la réponse du dipôle à un champ électrique extérieur dépendra de la capacité de la molécule à passer d'un site donné à un autre, donc à son agitation

thermique. Donc, plus la température est élevée, plus la polarisabilité orientationnelle de la molécule, inversement proportionnelle à la température, diminue, mais plus sa mobilité augmente par rapport aux interactions avec la surface du nanotube.

La fréquence du champ extérieur intervient également, si celle-ci est de l'ordre de grandeur de la fréquence propre de rotation de la molécule, alors son dipôle pourra répondre à ce champ extérieur. Sinon, la polarisabilité orientationnelle n'interviendra pas et le moment dipolaire de la molécule n'aura aucune incidence sur les résultats.

Quoi qu'il en soit, ces deux cas de figure aboutissent à des effets identiques : soit l'admolécule est complètement fixe à la surface du nanotube à cause des barrières de potentiel très élevées pour passer d'une configuration à une autre, soit sa rotation plus ou moins libre, à 300 K, due à des effets thermiques, noie complètement la réponse au champ électrique. Toutefois, on sait que la surface des nanotubes est plus réactive que la surface de graphite, à cause de la courbure qui accroît la taille de l'orbitale p_z . Cette réactivité peut aller jusqu'à la chimisorption sur les nanotubes de certaines molécules qui se physisorbent d'habitude sur le graphite, telles que l'acétone [147]. Cet état de fait corrobore l'hypothèse de profonds puits de potentiel, même dans le cas de la physisorption. Dans tous les cas, les résultats expérimentaux de A. M. Rao ne différencient pas les molécules sur leurs multipôles permanents mais uniquement sur leur polarisabilité, donc la polarisabilité orientationnelle ne semble pas jouer un rôle important. Ceci prouve à l'heure actuelle la validité d'un modèle statique à 0 K.

4.5.7. Adsorption sur des nanotubes multi-parois ou sur des fagots de nanotubes mono-parois

Jusque là, nous n'avons considéré que des nanotubes mono-parois dans la modélisation du capteur. Nous avons vu dans le § 3.3.5 que seule la polarisabilité selon l'axe du tube est renforcée, alors que le fort champ dépolarisant diminue encore la polarisabilité transverse des tubes. Dans le § 4.5.1, nous avons montré, avec l'étude du rapport ρ en fonction des paramètres du tube et de l'adsorbat, que le nanotube est plus sensible à la polarisabilité de la molécule dans son plan transverse. Il y a tout lieu de penser que le rajout de parois internes dans un multi-parois de même diamètre que le mono-paroi (par exemple, un (9,0) dans un (17,0)) va diminuer la sensibilité du détecteur. En effet, la sensibilité des tubes par rapport à l'admolécule est majoritairement orthoradiale, et le champ transverse dépolarisant augmente en même temps que le nombre de parois dans le tube. C'est ce que nous avons vérifié en considérant les mêmes admolécules que précédemment (cf § 4.5.3) mais cette fois-ci sur un nanotube multi-parois (8,0)@(17,0). Les résultats sont présentés dans la Fig. III-51 et soulignent la diminution de signal obtenu pour un multi-parois. Ces résultats vont certes dans le sens des résultats

obtenus par Chopra et al. [78] et A. M. Rao, montrant un signal plus faible, pour la détection de l'ammoniac, avec le capteur comportant des nanotubes multi-parois, par rapport à celui couvert de nanotubes mono-parois. Cependant, il ne faut pas oublier que les nanotubes multi-parois utilisés expérimentalement ont un diamètre beaucoup plus important (environ 250 Å selon Rao) que les nanotubes mono-parois (diamètre autour de 14 Å) que nous utilisons pour construire nos multi-parois. Or, nous avons vu (cf. Eq. III-52) que ρ diminue quand le volume du tube augmente. Le signal est donc plus difficile à détecter à cause du volume plus important des tubes. C'est ce deuxième effet qui prévaut probablement dans ce type d'expérience. Notre résultat, concernant la diminution du signal pour des petits multi-parois, reste donc à confirmer.

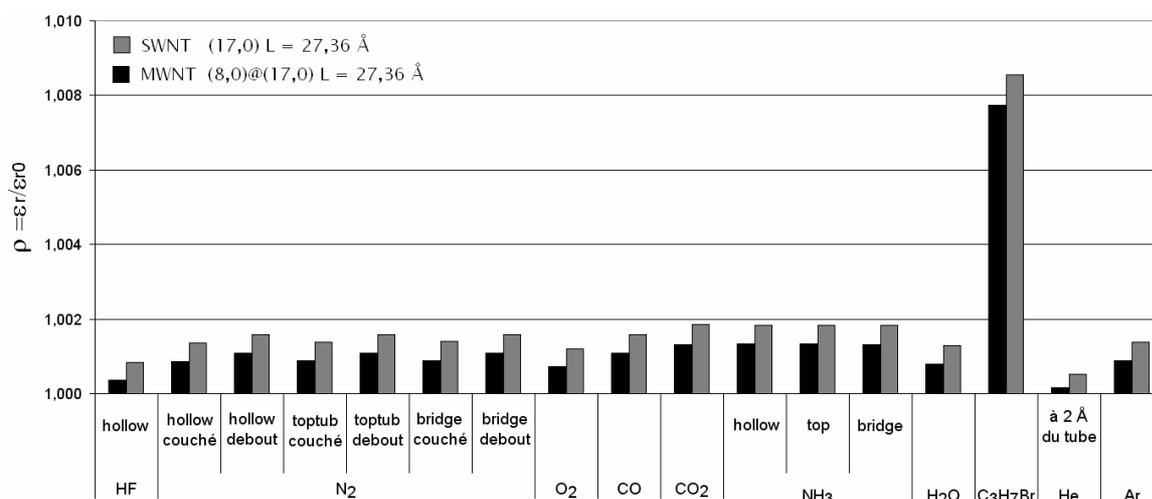


Fig. III-51 Comparaison entre le rapport ρ obtenu pour le nanotube mono-paroi (17,0) (en gris) et le rapport obtenu pour un nanotube multi-parois (8,0)@(17,0) de même diamètre (en noir).

La plupart des nanotubes sont produits sous forme de fagots de nanotubes pouvant comporter plusieurs dizaines de tubes. Nous avons donc optimisé des adsorptions de bromopropane dans les différents sites d'un fagot comportant trois nanotubes (17,0), d'une longueur totale de 27,36 Å. Les résultats ont été comparés avec le cas d'un bromopropane adsorbé à l'extérieur d'un tube (17,0) comportant autant d'atomes que le fagot de tubes (donc avec le même taux de recouvrement que précédemment). Ainsi, nous pourrions juger de l'influence du site d'adsorption sur le signal ρ correspondant. L'adsorption de la molécule sur le tube (17,0) unique donne un rapport de 1,0038. Lorsque l'admolécule est adsorbée sur un site externe à la surface du fagot de trois tubes, le rapport n'est plus que de 1,0028. Si l'admolécule est adsorbée entre deux tubes, le rapport ρ est encore plus bas à 1,0024. L'adsorption de la molécule à l'intérieur d'un tube dans le fagot écrante de manière significative l'influence du champ extérieur. Le rapport n'est plus que de 1,0011, soit le tiers de la valeur lors de l'adsorption à la surface du fagot, et le quart de la valeur donnée par l'adsorption sur le tube isolé.

Cette étude montre que les sites d'adsorption les plus favorables pour la sensibilité du détecteur sont les sites externes des fagots. Les sites internes souffrent d'une diminution importante du champ électrique suite à l'écrantage dû aux parois des tubes. Ces résultats permettent peut-être d'expliquer les différences de comportements constatées par Chopra *et al.* entre la réponse de nanotubes mono-paroi et la réponse de nanotubes multi-parois lors d'une exposition à l'ammoniac [78]. En effet, les nanotubes multi-parois ont généralement un diamètre plus important, permettant davantage l'adsorption de molécules dans des sites internes, dont la réponse diélectrique est plus faible. Ces sites sont d'autant plus accessibles que la pression du gaz est importante, d'où une réponse qui s'affaiblirait davantage avec la pression pour les multi-parois. Cela peut être aussi dû au fait que l'adsorption semble meilleure sur les nanotubes de petits rayons que sur le graphite, ou probablement sur des multi-parois de grand diamètre...

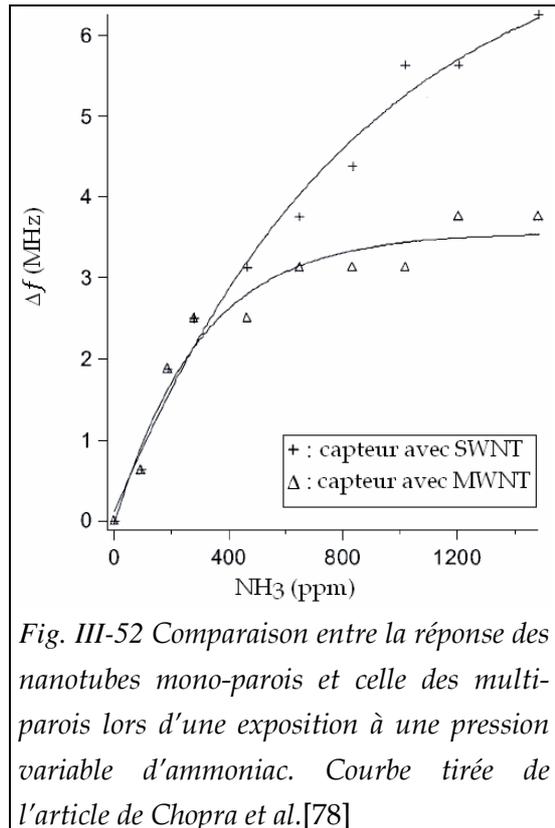


Fig. III-52 Comparaison entre la réponse des nanotubes mono-parois et celle des multi-parois lors d'une exposition à une pression variable d'ammoniac. Courbe tirée de l'article de Chopra *et al.*[78]

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons appliqué le modèle d'interactions dipolaires, couplé avec une loi de l'électromagnétisme des milieux continus, au graphite, au graphène, et aux nanotubes de carbone. Les permittivités obtenues pour le graphite et les nanotubes sont en accord assez raisonnable avec les rares mesures expérimentales et données théoriques. Ceci nous a permis de montrer que l'électromagnétisme des milieux continus peut encore être valable, même à l'échelle d'un seul nanotube. De plus, cela nous a permis de pousser plus loin les limites de notre modèle en cherchant à reproduire les variations de permittivité des nanotubes sur lesquels sont adsorbées toutes sortes de molécules polaires ou non-polaires de tailles variées. Les résultats de cette étude montrent une dépendance du décalage en fréquence avec le rayon des tubes ainsi qu'avec le taux de recouvrement des admolécules, à rayon constant. Des modèles mathématiques simples confirment les résultats issus du code de calcul et permettent d'expliquer l'influence de paramètres, tels que les polarisabilités atomiques du carbone sur les résultats obtenus.

Ensuite, nous avons comparé nos résultats avec les résultats du capteur de gaz réalisé par l'équipe de A. M. Rao. La surprenante correspondance entre la théorie et l'expérience montre une très bonne aptitude du modèle théorique à reproduire, et expliquer les variations de permittivité (ou de fréquence de résonance), obtenues dans le cadre de la réalisation expérimentale de capteurs à base de nanotubes de carbone. De plus, cette accord avec l'expérience démontre la robustesse qu'apporte le fait de travailler avec des rapports, de manière à ce qu'un maximum d'aléas expérimentaux se compensent entre le numérateur et le dénominateur. Ceci pourrait expliquer pourquoi notre modèle, bien que relativement simple puisse, à partir d'un seul nanotube, donner des résultats valables malgré la dispersion des rayons et des configurations des nanotubes utilisés expérimentalement.

Le tube de 27,36 Å utilisé constitue une bonne équivalence des taux de recouvrement expérimentaux. Les résultats obtenus montrent une variation linéaire de la permittivité réduite ϵ_r/ϵ_{r0} en fonction de la longueur des tubes, ce qui signifie qu'à rayon égal, cette variation est linéaire par rapport au taux de recouvrement. Pour un tube deux fois plus court, les variations obtenues auraient donc été doubles de celles obtenues par l'équipe de Rao, une normalisation sur le cas d'une molécule aurait donc été nécessaire pour observer quantitativement les mêmes résultats que l'expérience. Néanmoins, il est fort peu probable que les taux de recouvrement que nous avons utilisés correspondent aux taux de recouvrement expérimentaux. En effet, nous avons traité le cas idéal d'un nanotube parfait, sans défaut, et nous n'avons pas considéré les effets de population. Or, si la réponse est linéaire par rapport au taux de recouvrement pour des tubes de mêmes rayons, ce n'est plus le cas si les rayons diffèrent, à cause de la variation quadratique de la fonction $f(R)$. De plus, l'adsorption peut également avoir lieu à l'intérieur des tubes, ou aux points de contact entre les tubes et le substrat de cuivre. Nous avons également supposé, dans notre comparaison avec les valeurs expérimentales de A. M. Rao, que 1500 ppm de gaz dans la cellule contenant le capteur correspondaient, pour toutes les molécules, à un même taux de recouvrement sur les tubes, ce qui n'est certainement pas le cas. Suite à une idée de C. Girardet, F. Picaud et M. Arab ont pris en compte ce facteur en supposant que l'adsorption sur le tube suit une loi de Langmuir [148], avec un taux de collage dépendant de l'énergie d'adsorption et de la masse de l'admolécule. Les résultats obtenus sont encore plus proches de ceux de Rao *et al.*

Enfin, l'étude de la polarisabilité orientationnelle des molécules adsorbées, très élevée par rapport à la polarisabilité électronique même pour un dipôle de seulement 1 Debye, démontre de manière relativement fiable, l'absence totale d'effets d'orientation des molécules adsorbées en fonction du champ extérieur, soit par des effets de température trop importants, soit à cause d'un effet de site qui bloque complètement la rotation de la molécule à la surface du tube.

Nous avons également démontré que les nanotubes mono-paroi de faible diamètre sont ceux qui conviennent le mieux pour réaliser ce type de capteur. Non seulement la surface spécifique qu'ils offrent aux admolécules est plus importantes, mais le signal perçu est intrinsèquement plus fort qu'avec des tubes de rayons plus grands. Les nanotubes mono-paroi qu'utilise Rao dans ses expériences sont donc les plus adaptés étant donné leur petit diamètre ($\approx 14 \text{ \AA}$ pour la réf. [77], ce qui correspond au (17,0)).

Les perspectives d'un tel modèle sont nombreuses et permettraient d'améliorer significativement la sensibilité et la sélectivité du capteur. Nous avons vu dans notre étude que le détecteur est sensible linéairement au taux de recouvrement (à rayon constant), et à la polarisabilité des molécules adsorbées. Cette double dépendance pose le problème de la sélectivité. En effet, une molécule donnée avec un taux de recouvrement donné donnera le même signal qu'une molécule deux fois plus polarisable mais adsorbée à un taux de recouvrement deux fois plus faible. Il est donc nécessaire d'apporter d'autres éléments au modèle permettant de distinguer les molécules, par exemple par leur énergie d'adsorption, où bien par les caractéristiques géométriques préférentielles de leur position d'équilibre qui pourraient avoir une influence sur des caractéristiques expérimentales non encore exploitées telles que l'amplitude et la largeur des pics de résonance.

Expérimentalement, une première étape pourrait consister à améliorer la disposition des nanotubes constituant la partie sensible du détecteur. Selon une idée de C. Girardet, s'ils étaient alignés comme des cigares dans une boîte, à la surface du disque de cuivre, les molécules n'auront que deux types de sites accessibles, à savoir le site de surface du tube, et les sites d'interstices entre deux tubes contigus. Une désorption programmée en température permettrait alors de différencier les molécules polaires, dont le site de prédilection serait le site intersticiel, des molécules non polaires qui s'adsorbent préférentiellement à la surface des tubes. Cette technique permettrait de départager les petites molécules telles que N_2 , CO , ou NH_3 , qui seraient alors essentiellement différenciées par la valeur de leur dipôle permanent, ce qui n'est pas le cas pour les mesures de décalages en fréquence

Toutes ces constatations pourraient conduire à une poursuite de ces travaux de recherche pour améliorer le modèle, afin de s'approcher encore plus des conditions expérimentales. On pourrait par exemple étudier plus en détails les adsorptions sur des fagots de tubes, ou rajouter la surface de cuivre du substrat ...

**Partie IV : RÉPONSE
ÉLECTROMÉCANIQUE DES
NANOTUBES DE CARBONE**

Chapitre 1 Introduction

L'objet de cette partie est de modéliser la déflexion de nanotubes de carbone mono-paroi fixés à une extrémité et soumis à un champ électrique uniforme et constant. Cette étude s'inscrit dans le cadre général de l'étude des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en vue de réaliser des nano-circuits et des nano-composants par synthèse orientée de nanotubes sous l'influence d'un champ extérieur [119][90], ou directement de s'en servir comme transducteurs électromécaniques (NEMS : *Nano ElectroMechanical Systems*), par exemple pour des nanopinces [54][55] ou des muscles artificiels [20][53].

On sait, à partir de l'étude de la polarisabilité statique des nanotubes de carbone mono-paroi, que ces derniers possèdent un tenseur de polarisabilité diagonal dans le repère dirigé selon les axes principaux du tube, avec une composante axiale qui varie plus vite que L pour les nanotubes métalliques, et comme L pour les nanotubes semi-conducteurs, à partir d'une certaine longueur. La composante transverse varie également linéairement avec la longueur des tubes, mais cette dernière est beaucoup plus faible que la composante axiale, donc son action sera limitée. Un nanotube soumis à un champ électrique axial développera donc un moment dipolaire particulièrement important selon cet axe. Toute composante supplémentaire du champ, perpendiculaire à l'axe du nanotube créera un moment de flexion $\vec{\tau} = \vec{P} \wedge \vec{E}_0$ à l'origine de la déflexion du tube.

Les calculs théoriques ont été réalisés tout d'abord à l'aide d'un code d'optimisation énergétique, dû à M. J. D. Powell, fourni par le Professeur Ph. Lambin (FUNDP, Namur, Belgique), puis d'un code développé au laboratoire par P. Hoang. L'énergie totale du tube dans l'état d'équilibre, sans champ extérieur, est égale à la somme des énergies de liaison, modélisées par un potentiel de Brenner. L'action d'un champ extérieur rajoute une contribution à l'énergie totale : l'énergie d'interactions dipolaires $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\alpha}_i E_i^2$, où E_i est le champ local, calculé par une méthode auto-cohérente, à partir du champ extérieur auquel est soumis le nanotube. La courbure obtenue par optimisation énergétique est lissée à l'aide d'un modèle de réponse élastique d'une poutre cylindrique creuse, dans le cadre de l'élasticité des milieux continus. Une estimation du module d'Young du nanotube est déduite à partir de ce lissage, afin de valider l'approche par comparaison de cette valeur avec les valeurs expérimentales.

Du côté théorique, Jian Ping Lu [149] trouve un module d'Young de 1 TPa pour une série de nanotubes mono-paroi, en utilisant un modèle empirique de champ de force avec une épaisseur de 3,4 Å pour la paroi des tubes. Grâce à un modèle de liaisons fortes non-orthogonal, E. Hernández *et al.* [150] trouvent un module d'Young moyen de 1,24 TPa

pour plusieurs nanotubes chiraux et achiraux, en prenant également une épaisseur de 3,4 Å. Des simulations de mécanique moléculaire utilisant un potentiel de Tersoff-Brenner [151][152][153] aboutissent à des modules d'Young de 0,8 TPa pour des diamètres de 1 nm [153] et de 0,7 TPa pour plusieurs nanotubes mono-parois de 1,7 nm de diamètres [154]. Des valeurs de 1 TPa ont été obtenues avec un modèle de réseau dynamique en utilisant la technique de perturbation de Born [155]. Des études *ab initio* utilisant un formalisme DFT avec pseudopotentiels, réalisées pour une gamme de nanotubes mono-parois, aboutissent au même module Young que la valeur planaire du graphite, soit 1,06 Tpa [156], toujours avec une épaisseur de 3,4 Å. Du côté expérimental, des études de vibration de nanotubes soumis à un champ électrique variable [157] aboutissent à un module de flexion allant de 0,2 TPa à 1,2 TPa pour des tubes mono-parois de diamètres respectifs variant de 8 nm à 30 nm. Ces nanotubes fixés à une extrémité et pouvant porter une charge moléculaire à l'autre extrémité libre, possèdent une fréquence propre de vibration qui dépend de la masse de la particule. Cela permet la conception de nano-balances pouvant mesurer par exemple la masse de biomolécules ou de particules biomédicales. Des mesures réalisées avec une pointe AFM sur des fagots de tubes fixés aux deux extrémités [158] aboutissent aux mêmes ordres de grandeur avec cependant une incertitude relativement grande, qui témoigne de la difficulté de connaître avec exactitude la géométrie du fagot de tubes considéré. Cependant, J.-P. Salvetat *et al.* mettent en évidence un résultat intéressant, à savoir que plus le diamètre du fagot est important, plus le module d'Young effectif semble diminuer. Enfin, Yakobson *et al.* [152] aboutissent à un module d'Young de 5,5 Tpa avec une épaisseur de paroi de 0,66 Å, et démontrent par des méthodes de dynamique moléculaire l'exceptionnelle élasticité des nanotubes soumis à une forte contrainte axiale, tout en étudiant leur réponse au-delà de la validité de la loi linéaire de Hooke.

Cette étude bibliographique souligne le lien entre la valeur du module d'Young obtenue et les paramètres de la modélisation. De manière générale, les valeurs de module d'Young trouvées dans la littérature dépendent de l'épaisseur utilisée dans les calculs pour caractériser le volume du tube. Ainsi, en prenant une épaisseur de 0,66 Å, le module d'Young trouvé sera de l'ordre de 5 TPa, alors qu'avec une épaisseur de 3,4 Å (soit environ 5,2 fois plus grande), le module d'Young obtenu sera environ cinq fois plus petit, autour de 1 TPa. Le produit du module d'Young avec l'épaisseur semble donc avoir à peu près la même valeur dans tous les articles et doit donc être utilisé de préférence au module d'Young seul pour dépasser le caractère arbitraire du choix de l'épaisseur de la feuille de graphène.

En mécanique moléculaire, le module d'Young est calculé conventionnellement grâce à la dérivée seconde de l'énergie de déformation (*strain energy*), E_d , par rapport à la déformation relative, ϵ , divisée par le volume du matériau à l'équilibre V_0 :

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E_d}{\partial \epsilon^2} \right) \Big|_{\epsilon=0} \quad \text{Eq. IV-1}$$

De manière à s'affranchir du problème de l'épaisseur de la paroi, Hernández *et al.* [150] définissent une quantité analogue au module d'Young, mais indépendante de l'épaisseur considérée pour la paroi du tube :

$$Y_s = \frac{1}{S_0} \left(\frac{\partial^2 E_d}{\partial \epsilon^2} \right) \Big|_{\epsilon=0} \quad \text{Eq. IV-2}$$

où S_0 est la surface définie par le nanotube à l'équilibre. Ainsi, le module d'Young classique est lié à cette quantité par l'intermédiaire de l'épaisseur d du tube $Y_s = Yd$, Y_s étant exprimé en Pa.m.

Chapitre 2 Déflection de nanotubes sous champ électrique

2.1. Introduction

La plupart des résultats théoriques sur l'élasticité des tubes et le calcul du module d'Young sont obtenus par déformation purement mécanique des tubes [5][123][124]. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus à l'aide d'un code de calcul permettant de réaliser, par optimisation de la fonction énergie totale, la déflexion de nanotubes mono-parois soumis à un champ électrique extérieur uniforme et constant. Ce type de modélisation ne semble pas avoir fait l'objet de publications antérieures. Cependant, d'autres études sont assez proches de ce que nous avons réalisé. Par exemple, Y. et W. Guo [159] ont étudié la réponse de nanotubes ouverts à un champ électrique statique dirigé suivant son axe, en utilisant des modèles de dynamique moléculaire quantique. Ces auteurs se sont également placés au-delà de la limite élastique, et ils en ont déduit que l'action d'un champ électrique axial avait pour effet de sectionner la dernière rangée d'atomes en bout de tube. Ce raccourcissement a été effectivement observé expérimentalement lors des expériences d'émission de champ [160] et des premières tentatives d'explications auraient été abordées par Rinzler *et al.* [161] en 1995.

Les principales difficultés rencontrées pour l'élaboration de notre modèle résident d'une part dans l'obtention d'un code de calcul suffisamment optimisé et rapide pour pouvoir traiter des nanotubes de tailles raisonnables, et d'autre part dans l'évaluation correcte de la contrainte issue de la force électrique agissant sur le dipôle moléculaire du nanotube. Nous allons maintenant détailler ces points.

2.2. Potentiel de Brenner

L'énergie totale de liaison des nanotubes est modélisée par une somme de potentiels empiriques. Nous avons utilisé le potentiel par paires de D. Brenner [162]. Ce potentiel a été conçu à la base pour modéliser la synthèse CVD de films de diamant. Il a d'ailleurs été utilisé par Petukhov *et al.* pour modéliser la croissance du diamant [163] et a prouvé son efficacité pour modéliser plusieurs sortes de liaisons carbonées. Cependant, ce potentiel semble également particulièrement bien adapté aux structures graphitiques telles que les nanotubes de carbone, et les comparaisons avec les méthodes *ab initio* sont tout à fait satisfaisantes [164]. Ce potentiel a également servi à modéliser la déflexion de nanotubes de chiralités différentes, au-delà de la zone d'élasticité linéaire, par M. Huhtala *et al.* [165], et aboutit à des résultats assez spectaculaires, bien que, selon les auteurs, le

potentiel de Brenner manque de précision pour reproduire correctement ce type de phénomène.

C'est un potentiel par paires pouvant s'écrire sous la forme :

$$E_B = \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad \text{Eq. IV-3}$$

où E_B est l'énergie totale de liaison du système et E_i est l'énergie de l'atome i . V_{ij} est l'énergie d'interaction entre les atomes i et j (distants de r_{ij}) :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) \left[A e^{-\lambda_1 r_{ij}} - B_{ij} e^{-\lambda_2 r_{ij}} \right] \quad \text{Eq. IV-4}$$

où A , λ_1 et λ_2 sont des constantes positives (cf Tab. IV-1), B_{ij} une fonction des paramètres géométriques de la liaison C-C et f_c une fonction de coupure qui limite la portée de l'interaction inter-atomique. Dans l'algorithme développé par P. Reinbold [166] seuls les premiers voisins sont pris en compte, $f_c(r_{ij})$ est donc égal à 1 si $r_{ij} \leq d_{pp\sigma}$ et 0 sinon.

Appliqué aux nanotubes, le potentiel de Brenner a pour expression :

$$E_B = \sum_{i=1}^N E_{Bi} = \sum_i \sum_{j>i} f_c(r_{ij}) \left[A_B e^{-\lambda_{1B} r_{ij}} - \bar{B}_{ij} B_B e^{-\lambda_{2B} r_{ij}} \right] \quad \text{Eq. IV-5}$$

$$\bar{B}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad \text{Eq. IV-6}$$

$$B_{ij} = \left\{ 1 + \sum_{k \in \{i,j\}} g(\theta_{ijk}) f_c(r_{ij}) \right\}^{-\delta} \quad \text{Eq. IV-7}$$

$$g(\theta) = a \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right\} \quad \text{Eq. IV-8}$$

Les valeurs des paramètres utilisés dans le cas des nanotubes de carbone sont présentées dans le Tab. IV-1.

A_B	2605,84 eV
λ_{1B}	3,2803 Å ⁻¹
λ_{2B}	2,6888 Å ⁻¹
B_B	1397,07 eV
a	2,0813.10 ⁻⁴
c	330
d	3,5
δ	0,5

Tab. IV-1 Paramètres du potentiel de brenner.

θ_{ijk} est l'angle $\widehat{C_i C_j C_k}$ entre les atomes de carbone i, j et k .

Ce potentiel a été utilisé par P. Reinbold [166] pour modéliser la traction axiale des nanotubes, puis la déformation de nanotubes de carbone adsorbés sur une surface de graphite. Il trouvait un module d'Young de 1,04 Tpa pour une épaisseur de 3,4 Å pour la paroi des tubes. Ces résultats sont en très bon accord avec les valeurs théoriques communément admises pour les nanotubes de carbone. L'avantage de ce potentiel est d'avoir été conçu spécifiquement pour représenter un grande diversité de formes carbonées (nanotubes, fullerènes, hydrocarbures...). Il donne des énergies correctes autant en phase gazeuse qu'en phase cristalline [167].

2.3. Optimisation énergétique

La flexion d'un nanotube est obtenue en soumettant le nanotube fixé à une extrémité, à un champ électrique uniforme et constant. Seuls les premiers atomes sont fixés (ils ne sont pas pris en compte dans la routine d'optimisation). L'expression du champ local sur chaque atome de carbone obéit à l'équation de Lippmann-Schwinger auto-cohérente :

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \sum_{j \neq i}^N \vec{T}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{\alpha}_C(\vec{r}_j) \vec{E}(\vec{r}_j) \quad \text{Eq. IV-9}$$

L'énergie totale du système est la somme du potentiel de Brenner et de l'énergie de polarisation induite :

$$F = \sum_{i=1}^N \left(E_{Bi} + \frac{1}{2} (\vec{\alpha}_C(\vec{r}_i) \vec{E}(\vec{r}_i)) \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right) \quad \text{Eq. IV-10}$$

L'optimisation de la structure est basée sur un algorithme de Polak-Ribiere, utilisant la méthode du gradient conjugué. D'autres algorithmes ont été utilisés (algorithme de M.J.D. Powell [168], méthodes de quasi-Newton, algorithme TOMS774, ...)

mais cet algorithme est le plus rapide. Il nécessite le calcul du gradient puis de l'énergie totale du système. En coordonnées cartésiennes, le gradient s'obtient en dérivant la fonction énergie totale par rapport à de faibles déplacements selon les trois directions x , y , et z pour les N atomes du système :

$$\vec{G}(\vec{r}_i) = \begin{pmatrix} \partial F / \partial x_i \\ \partial F / \partial y_i \\ \partial F / \partial z_i \end{pmatrix} \quad \text{Eq. IV-11}$$

ce qui représente $3N$ calculs.

Sachant qu'il est nécessaire de calculer le nouveau champ local à chaque mouvement atomique, cela revient à inverser $3N$ fois une matrice $3N \times 3N$. La durée du calcul pour chaque itération est donc en N^3 , la déflexion d'un nanotube deux fois plus grand en termes de nombre d'atomes demandera donc au moins huit fois plus de temps de calcul pour être réalisée (en plus du fait qu'il faudra davantage d'itérations pour optimiser un plus grand nombre d'atomes). Une solution consiste à accélérer le calcul du gradient.

Le calcul du gradient nécessite de déplacer un atome selon les trois directions du repère cartésien. Ce déplacement modifie localement la valeur du champ (sur un nombre N_{vois} de voisins de l'atome déplacé). Cependant, on peut supposer que le champ local des atomes situés loin de celui qui a été déplacé reste le même. Dans ce cas, l'Eq. IV-9 peut être séparée en deux termes, dont l'un sera supposé constant avant et après déplacement de l'atome :

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = \vec{E}_0(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{j \neq i \\ j=1}}^{N_{vois}} \overset{\leftrightarrow}{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_C(\vec{r}_j) \vec{E}(\vec{r}_j) + \sum_{\substack{k \neq i \\ k=N_{vois}+1}}^{N-N_{vois}} \overset{\leftrightarrow}{T}_R^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) \overset{\leftrightarrow}{\alpha}_C(\vec{r}_k) \vec{E}(\vec{r}_k) \quad \text{Eq. IV-12}$$

Avec un terme de sommation sur les voisins de l'atome déplacé, pour lesquels le champ local tiendra compte du déplacement de l'atome i , et une sommation sur les atomes k éloignés, pour lesquels on suppose que le champ local n'a pas varié étant donné l'éloignement de l'atome déplacé. Ce deuxième terme, constant, qui représente le champ des dipôles des atomes éloignés, sur les atomes voisins, peut être compté comme champ extérieur supplémentaire. Tout se passe donc comme si on avait un groupe d'atomes, comportant l'atome déplacé et ses voisins, soumis à un champ extérieur additionné du champ créé par les dipôles attachés aux atomes éloignés. Le gradient de la fonction est obtenu en bougeant un par un les atomes selon les trois directions du repère, seuls les voisins étant affectés par ce mouvement. On suppose que le champ local calculé exactement une seule fois avant le calcul du gradient, pour tous les atomes de carbone, ne

varie pas sur les atomes éloignés de celui qui bouge d'une certaine distance, qui représente pour nous un paramètre à optimiser. La variation du temps de calcul d'un tel algorithme est en $N \times (N_{vois})^2$ avec $N_{vois} \leq N$

Cette approximation permet d'accélérer considérablement le début de l'optimisation, mais il est nécessaire, pour atteindre correctement le minimum de la fonction F , de terminer par une optimisation complète, sans approcher le gradient. Si l'on considère un grand nombre d'atomes, sachant que ce sont surtout les dernières étapes (comportant un calcul complet du gradient) qui demandent le plus de temps, et que le nombre d'itérations intervient fortement dans la durée de calcul, l'amélioration apportée est toute relative.

2.4. Modèle continu de poutre cylindrique creuse

Les résultats obtenus sont lissés avec un modèle simple, utilisant la théorie linéaire de l'élasticité, pour décrire la flexion d'une fine poutre cylindrique creuse, fixée à une extrémité. Lorsque l'on applique une force \vec{F} à l'extrémité de cette poutre, elle fléchit. Une partie de la poutre est contractée tandis que l'autre est allongée. La séparation entre ces deux parties est appelée ligne neutre puisqu'elle ne subit aucun allongement lors de la déformation.

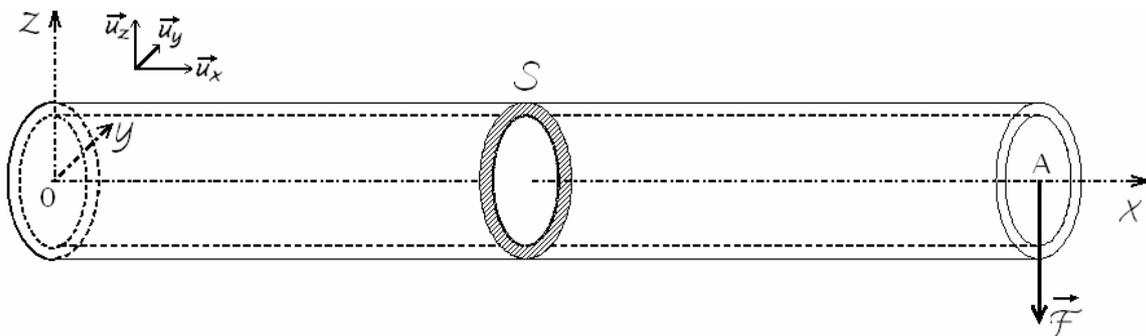


Fig. IV-1 poutre cylindrique servant à modéliser la flexion des nanotubes de carbone, fixée à une extrémité et soumise à l'autre extrémité à une force de cisaillement.

De plus, dans le cadre de l'hypothèse de Bernoulli-Navier pour les faibles déformations, les points appartenant à toute section plane S restent, après déformation, dans un plan perpendiculaire à la ligne neutre de la poutre.

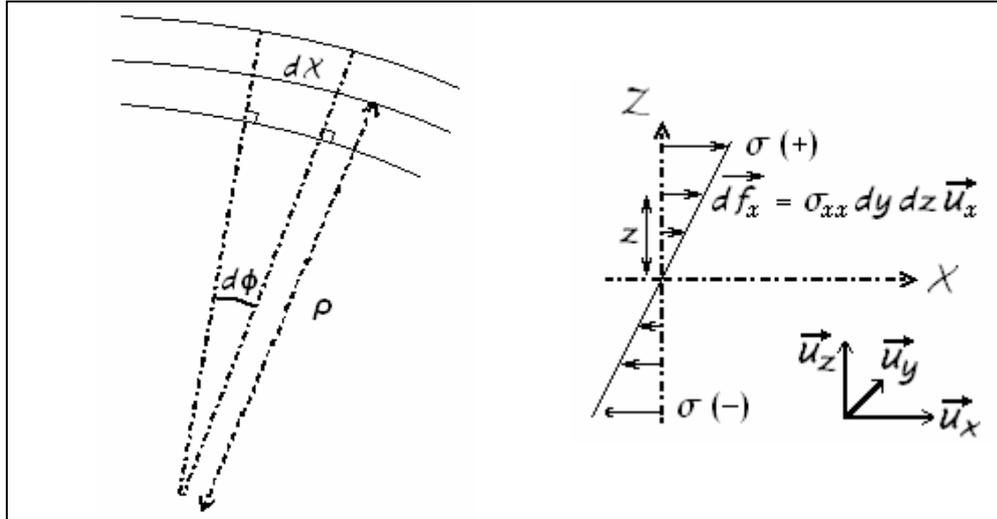


Fig. IV-2 Rayon de courbure de la poutre en flexion (à gauche), expression de la contrainte σ (à droite).

Dans le repère orthonormé $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, la force élémentaire $d\vec{f}_x$ s'exerçant sur l'élément de surface $dydz$, a pour composante suivant \vec{u}_x , $d\vec{f}_x = \sigma_{xx} dy dz \vec{u}_x$. Le moment de $d\vec{f}_x$ par rapport au centre de la surface est $d\vec{M} = \vec{z} \wedge d\vec{f}_x$. Sachant par hypothèse de Bernouilli-Navier, que l'axe de la poutre est perpendiculaire à la section S , la contrainte $\vec{\sigma}$, et donc la force élémentaire $d\vec{f}$ sont aussi perpendiculaires à l'axe \vec{x} du repère.

$$d\vec{M} = -(\sigma_{xx} dy dz) z \vec{u}_y \quad \text{Eq. IV-13}$$

soit après intégration :

$$\vec{M}(x) = \int_S (\sigma_{xx} z dy dz) \vec{u}_y \quad \text{Eq. IV-14}$$

D'autre part, l'allongement relatif ϵ de la fibre située à la hauteur z vaut :

$$\epsilon = \frac{(\rho+z)d\phi - \rho d\phi}{\rho d\phi} = \frac{z d\phi}{\rho d\phi} = \frac{z}{\rho} \quad \text{Eq. IV-15}$$

L'inverse du rayon de courbure $1/\rho$ généré par la flexion de la poutre est donné par la relation :

$$\frac{1}{\rho} = -\frac{(d^2z/dx^2)}{(1+(dz/dx)^2)^{3/2}} \approx -\frac{d^2z}{dx^2} \quad \text{Eq. IV-16}$$

avec, dans l'hypothèse de faible courbure, $\tan \alpha = \left| \frac{dz}{dx} \right| \ll 1$.

D'après la loi de Hooke s'appliquant aux milieux continus déformables :

$$\sigma_{xx} = \epsilon Y = \frac{z}{\rho} Y \quad \text{Eq. IV-17}$$

où Y est le module d'Young de la poutre.

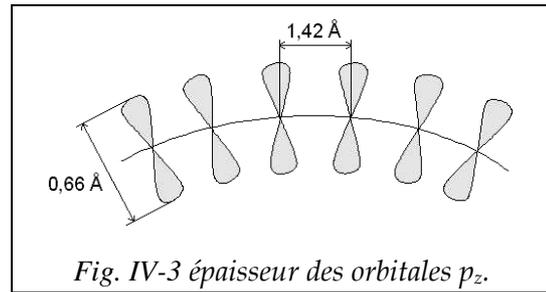
Avec ce qui précède, le moment devient :

$$M(x) = \frac{Y}{\rho} \int_S z^2 dydz = \frac{YJ}{\rho} = -YJ \frac{d^2z}{dx^2} \quad \text{Eq. IV-18}$$

où J est le moment d'inertie géométrique de la section S par rapport à l'axe y , et qui vaut, pour une section du cylindre creux :

$$J = \int_0^{2\pi} \int_{R_1}^{R_2} r^2 \cos(\theta) r dr d\theta = \frac{\pi}{4} (R_2^4 - R_1^4) \quad \text{Eq. IV-19}$$

avec R_1 et R_2 respectivement le rayon interne et le rayon externe du cylindre. Pour un nanotube mono-paroi, nous avons donné à l'épaisseur de la feuille de graphite la même épaisseur communément admise pour les orbitales p_z , soit $R_2 - R_1 = 0,66 \text{ \AA}$ [152].



Enfin, le moment, par rapport à un point de la section S situé à l'abscisse x sur la ligne neutre, de la force \vec{F} exercée en bout de tube est, pour une petite déformation :

$$\vec{M}(x) = F(L-x) \vec{u}_y \quad \text{Eq. IV-20}$$

L'équation différentielle de la ligne neutre de la poutre $z(x)$ est donc :

$$\frac{d^2z(x)}{dx^2} \vec{u}_y = -\frac{\vec{M}(x)}{YJ} = -\frac{F(L-x)}{YJ} \vec{u}_y \quad \text{Eq. IV-21}$$

soit en valeurs algébriques :

$$\frac{d^2z(x)}{dx^2} = -\frac{F(L-x)}{YJ} \quad \text{Eq. IV-22}$$

L'intégration de l'Eq. IV-22 nous donne l'équation de la ligne neutre de la poutre :

$$z(x) = -\frac{F}{YJ} \left(\frac{L}{2} x^2 - \frac{1}{6} x^3 \right) + C_1 x + C_2 \quad \text{Eq. IV-23}$$

avec pour conditions aux limites $z = 0$ et $\frac{dz}{dx} = 0$ pour $x = 0$ (point de fixation de la poutre)
d'où $C_1 = C_2 = 0$.

La ligne neutre de la poutre cylindrique creuse a donc pour équation :

$$z(x) = -\frac{2}{3} \frac{F}{\pi Y (R_2^4 - R_1^4)} (3Lx^2 - x^3) \quad \text{Eq. IV-24}$$

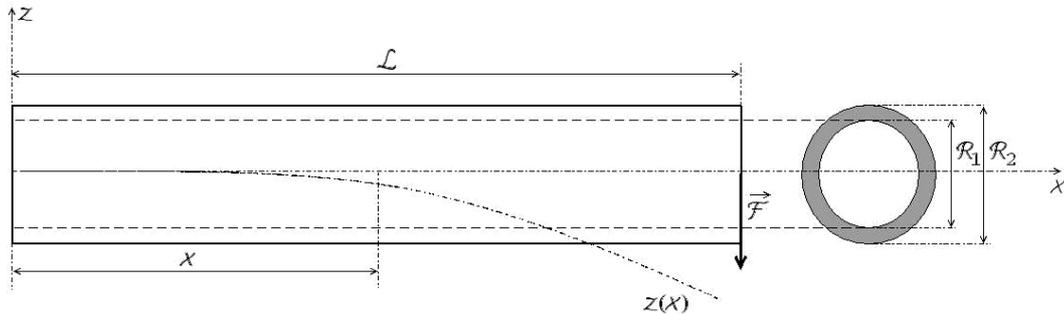


Fig. IV-4 flexion de la poutre cylindrique creuse.

Dans le cadre d'une approximation dipolaire, le moment exercé par un champ électrique \vec{E}_0 sur un dipôle \vec{P} est $\vec{\tau} = \vec{P} \wedge \vec{E}_0$ où \vec{E}_0 est le champ électrique constant et uniforme auquel le dipôle est soumis.

Afin de générer un dipôle selon l'axe du nanotube, le seul qui pourra donner un moment de flexion non-nul avec la composante transverse du champ électrique, il est nécessaire de soumettre le tube à une composante axiale de champ électrique. La polarisabilité moléculaire axiale, comme nous l'avons déjà vu dans le § 3.3 page 49, est beaucoup plus grande que la polarisabilité moléculaire transverse du tube. Une faible composante axiale de champ permet donc d'activer un dipôle très important. Toutefois, pour des tubes de petite taille, comme dans nos simulations, l'écart entre composante axiale et transverse n'est pas si grand. C'est pourquoi dans le modèle développé, contrairement aux calculs de l'article de Y. Zhang *et al.* [119], nous allons tenir compte de la contribution du dipôle transverse.

On considère un champ extérieur uniforme \vec{E}_0 exprimé dans une base $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$. Le moment dipolaire du tube fléchi soumis au champ électrique extérieur est donc :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \hat{\alpha} \vec{E}_0 \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad \text{Eq. IV-25}$$

Le moment de flexion est le produit vectoriel entre le moment dipolaire du tube et le champ appliqué :

$$\begin{aligned}\vec{\tau} &= \vec{P} \wedge \vec{E}_0 \\ &= \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad \text{Eq. IV-26}$$

$$= \begin{pmatrix} (\alpha_{xy} E_{0x} + \alpha_{yy} E_{0y} + \alpha_{yz} E_{0z}) E_{0z} - (\alpha_{xz} E_{0x} + \alpha_{yz} E_{0y} + \alpha_{zz} E_{0z}) E_{0y} \\ (\alpha_{xz} E_{0x} + \alpha_{yz} E_{0y} + \alpha_{zz} E_{0z}) E_{0x} - (\alpha_{xx} E_{0x} + \alpha_{xy} E_{0y} + \alpha_{xz} E_{0z}) E_{0z} \\ (\alpha_{xx} E_{0x} + \alpha_{xy} E_{0y} + \alpha_{xz} E_{0z}) E_{0y} - (\alpha_{xy} E_{0x} + \alpha_{yy} E_{0y} + \alpha_{yz} E_{0z}) E_{0x} \end{pmatrix}$$

Si l'on considère maintenant un champ de composantes E_{0x} et E_{0z} avec $E_{0y} = 0$ la ligne neutre du nanotube fléchi sera contenue dans le plan (x,z) , seules les composantes non-diagonales α_{xz} du tenseur de polarisabilité seront donc non-nulles (les autres composantes non-diagonales seront négligeables) :

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ \alpha_{zx} & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}\quad \text{Eq. IV-27}$$

Le moment de flexion se simplifie alors beaucoup :

$$\vec{\tau} = \begin{pmatrix} 0 \\ [\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2] \\ 0 \end{pmatrix}\quad \text{Eq. IV-28}$$

Sachant que le moment de flexion $\vec{\tau}$ est perpendiculaire à l'axe du nanotube, on a $\vec{\tau} = \frac{L}{2} \vec{u}_x \wedge \vec{F} + \left(-\frac{L}{2}\right) \vec{u}_x \wedge (-\vec{F}) = L \vec{u}_x \wedge \vec{F} = -FL \vec{u}_y$, la force \vec{F} s'exerçant sur le nanotube de longueur L est orientée selon $-\vec{u}_z$:

$$\vec{F} = -\frac{|\tau|}{L} \vec{u}_z = \frac{[\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2]}{L} (-\vec{u}_z)\quad \text{Eq. IV-29}$$

Si on remplace l'expression du module de la force \vec{F} dans l'Eq. IV-24, on obtient l'équation de la ligne neutre du nanotube :

$$z(x) = -\frac{2}{3} \frac{[\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2]}{\pi \gamma (R_2^4 - R_1^4) L} (3Lx^2 - x^3) \quad \text{Eq. IV-30}$$

La ligne neutre du nanotube, qui, par raison de symétrie, se trouve être l'axe du tube, a été obtenue pour différentes déflexions. Pratiquement, nous avons fait varier la composante transverse du champ électrique. Les résultats ont été lissés à l'aide du modèle d'élasticité en milieu continu développé ci-dessus, ce qui nous a permis d'obtenir une valeur du module d'Young des nanotubes étudiés, de plusieurs manières différentes, pour en estimer la précision. Nous avons ainsi utilisé l'angle en bout de nanotube, θ , ou l'angle λ entre la direction initiale du tube et la droite joignant la base du tube avec son extrémité.

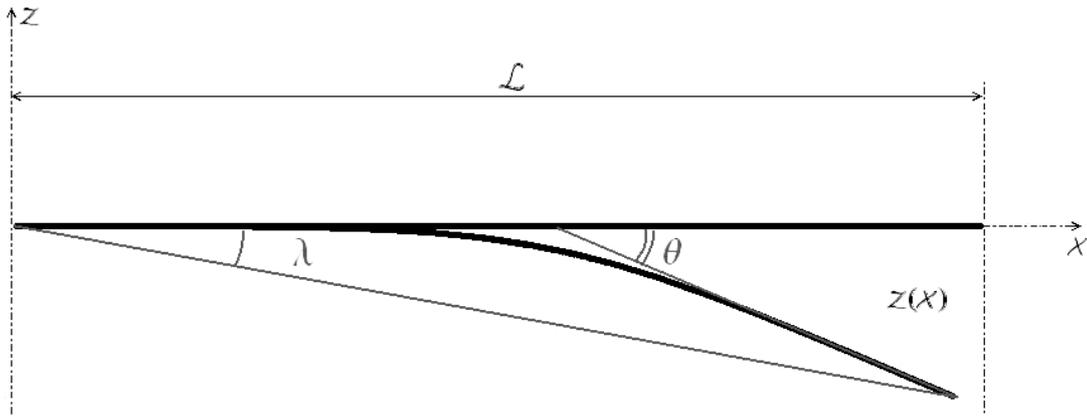


Fig. IV-5 Flexion du nanotube et mise en évidence des angles de flexion θ et λ .

Le module d'Young dépend de la valeur de ces angles par les relations :

$$\gamma = -\frac{2 ([\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2]) L}{\pi \tan(\theta) (R_2^4 - R_1^4)} \quad \text{Eq. IV-31}$$

où $\tan(\theta) = \left. \left(\frac{dz}{dx} \right) \right|_{x=L}$

et

$$\gamma = -\frac{4 ([\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2]) L}{3\pi \tan(\lambda) (R_2^4 - R_1^4)} \quad \text{Eq. IV-32}$$

où $\tan(\lambda) = \frac{z(L)}{L}$, avec $z(L)$ la flèche du nanotube, pour $x = L$:

$$z(L) = -\frac{4}{3} \frac{[\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2]}{\pi Y (R_2^4 - R_1^4)} L^2 \quad \text{Eq. IV-33}$$

Dans notre cas, on peut également considérer que ce moment est dû à une paire de charges $(+q, -q)$ situées de part et d'autre du tube, et décalées de $\pm R$ par rapport à l'axe. On a alors $q = \frac{\alpha_{zx} E_{0x} + \alpha_{zz} E_{0z}}{L}$ et $d = \left| \frac{\alpha_{zx} E_{0x} + \alpha_{zz} E_{0z}}{q} \right| = -\frac{\alpha_{zx} E_{0x} + \alpha_{zz} E_{0z}}{\alpha_{xx} E_{0x} + \alpha_{xz} E_{0z}} L$ (avec un signe moins car $\alpha_{zx} E_{0x} + \alpha_{zz} E_{0z} < 0$) la distance entre les charges suivant z . On a alors :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \left(\frac{L}{2} \vec{u}_x - \frac{d}{2} \vec{u}_z \right) \wedge (q(E_{0x} \vec{u}_x - E_{0z} \vec{u}_z)) + \left(-\frac{L}{2} \vec{u}_x + \frac{d}{2} \vec{u}_z \right) \wedge (-q(E_{0x} \vec{u}_x - E_{0z} \vec{u}_z)) \\ &= (-L \vec{u}_x + d \vec{u}_z) \wedge (q(E_{0x} \vec{u}_x - E_{0z} \vec{u}_z)) \\ &= q(d E_{0x} - L E_{0z}) \vec{u}_y \\ &= -(\alpha_{xx} E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} E_{0z}^2) + (\alpha_{zz} E_{0z} E_{0x} + \alpha_{zx} E_{0x}^2) \\ &= [\alpha_{zz} - \alpha_{xx}] E_{0x} E_{0z} + \alpha_{xz} [E_{0x}^2 - E_{0z}^2] \end{aligned}$$

Nous avons également réalisé quelques mesures de traction de nanotubes, obtenues grâce à un champ uniforme selon l'axe du nanotube. Le dipôle moléculaire généré par le champ électrique peut s'écrire $\vec{P} = QL \vec{u}_x$, et être assimilé à deux charges ponctuelles placées à chaque bout du tube. Dans ce cas, l'allongement est dû à la force exercée par le champ axial E_{0x} sur la charge $+Q$ placée à l'extrémité libre du nanotube.

$$Q = \frac{P}{L} = \frac{\alpha_{//} E_{0x}}{L} \quad \text{Eq. IV-34}$$

D'après la loi de Hooke :

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F}{S} \times \frac{L}{\Delta L} = \frac{\alpha_{//} E_{0x}^2}{S \Delta L} = \frac{\alpha_{//} E_{0x}^2}{\pi (R_2^2 - R_1^2)} \times \frac{1}{\Delta L} \quad \text{Eq. IV-35}$$

2.5. Étude de la déflexion sous champ électrique de petits nanotubes

Étant donné la résolution de l'équation de Lippmann-Schwinger (Eq. IV-9), à chaque itération de la minimisation, ce type de calcul n'a pu être appliqué qu'à des tubes de très petite taille.

Les champs électriques utilisés pour réaliser la déflexion des tubes possèdent une composante axiale de $0,537 \text{ V\AA}^{-1}$ et une composante transverse variable, allant de $0,107$ à $0,537 \text{ V\AA}^{-1}$. Les résultats sont présentés dans le Tab. IV-2.

E_{0y} [V/Å]	θ [°]	Y [GPa]	λ [°]	Y [GPa]	$\langle Y \rangle$ [GPa]
0,107	3,23	1964	2,33	1818	1892
0,161	4,93	1930	3,57	1780	1856
0,215	6,46	1962	4,73	1790	1876
0,269	8,15	1938	5,89	1792	1866
0,322	10,16	1938	7,31	1730	1794
0,376	12,03	1858	8,63	1706	1766
0,430	14,01	1822	10,08	1666	1724
0,483	16,75	1660	12,07	1558	1610
0,537	18,03	1706	12,99	1604	1656

Tab. IV-2 Résultats obtenus pour un nanotube semi-conducteur (5,0) de 100 atomes et de 19 Å de long soumis à un champ axial $E_{0x} = 0,537 \text{ VÅ}^{-1}$, et à un champ transverse variable. Les composantes de polarisabilité du nanotube ont pour valeurs :

$$\alpha_{//} = 361,31 \text{ Å}^3 = 4,01 \cdot 10^{-38} \text{ F.m}^{-1},$$

$$\alpha_{\perp} = 82,62 \text{ Å}^3 = 9,18 \cdot 10^{-39} \text{ F.m}^{-1}.$$

La valeur moyenne du module d'Young est de $Y = (1782 \pm 50) \text{ GPa}$, cette valeur a été utilisée pour lisser les courbes représentant $z(x)$ pour l'axe central du nanotube, à l'aide de l'expression analytique de l'équation de la ligne neutre d'une poutre cylindrique creuse (Eq. IV-30). Le lissage est correct pour les petites courbures mais il est difficile de lisser les extréma de courbure de la ligne neutre avec la même valeur de module d'Young du fait des hypothèses de départ du modèle théorique, qui suppose une faible déflexion de la poutre.

Ces résultats prouvent la validité du modèle phénoménologique de flexion d'une poutre creuse et permettent d'en estimer la limite de validité en termes d'angle de flexion. On note que le modèle de poutre est encore valable pour un angle θ de 8° à 10° , ce qui permet de modéliser simplement la flexion de tubes faiblement courbés. Au-delà de ces angles de flexion, il n'est plus possible de travailler selon les hypothèses de faible courbure de Bernoulli-Navier, ce qui rend alors intéressant l'usage du modèle microscopique.

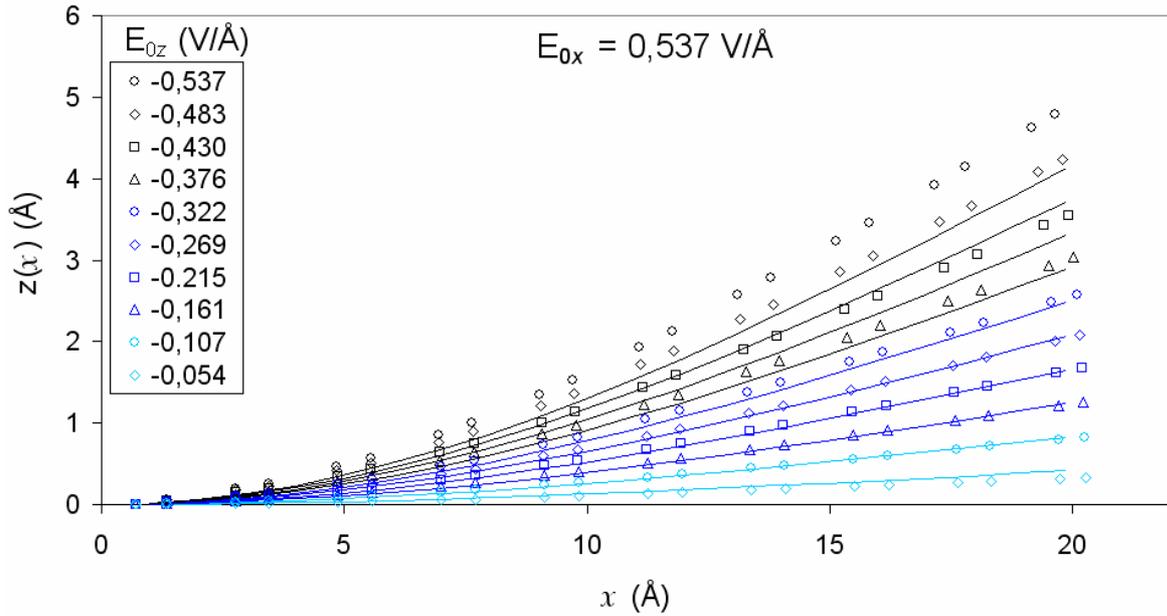


Fig. IV-6 Flexion d'un nanotube (5,0) de 100 atomes obtenue avec le code de calcul (points), et les lissages correspondants (lignes continues). Les lignes neutres ont été obtenues avec le modèle de la poutre en utilisant un module d'Young de 1,782 TPa

L'élasticité des nanotubes a également été testée avec un champ uniquement parallèle à l'axe, réalisant ainsi une pure traction. Les modules d'Young obtenus de cette manière sont encore du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par flexion. Cependant, l'incertitude résultante est beaucoup plus importante étant donné la faible valeur de l'allongement du tube.

(n,m)	N	$\alpha_{//}$ [F.m ³]	δL [Å]	Y [GPa]
(5,0)	60	1,53	0,0175	1500
(5,0)	80	2,64	0,0416	1093
(5,0)	100	4,01	0,0793	870
(4,0)	48	1,28	0,0223	1207
(4,0)	64	2,23	0,0580	808
(4,0)	80	3,39	0,0416	1714
(4,0)	96	4,74	0,1830	543

Tab. IV-3 Modules d'Young obtenus pour quelques nanotubes de faibles diamètres soumis à un champ axial $E_{0x} = 0,537 \text{ VÅ}^{-1}$, subissant un allongement suivant cet axe.

Des tubes plus longs ont été testés avec le code de calcul, nous obtenons un module d'Young de 1,1 TPa avec le lissage. Ces résultats sont cohérents mais l'incertitude sur l'allongement est très grande. De plus, réaliser des tractions sur des tubes aussi petits est risqué car les bords des tubes ne sont pas traités correctement, surtout en présence d'un champ électrique aussi élevé. Dans le cas du nanotube chiral, le module d'Young trouvé est également assez bas, 1180 GPa seulement, mais il est à noter que les bords d'un

tel nanotube sont particulièrement irréguliers, ce qui, sur de petits tubes, augmente encore l'influence des bords, mal traités, dans les modélisations.

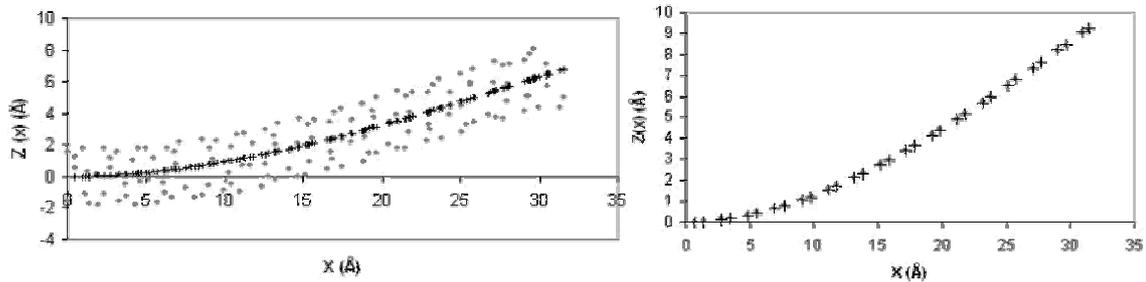


Fig. IV-7 déflexion d'un nanotube chirale (4,1) de 112 atomes (à gauche), et d'un nanotube (5,0) de 160 atomes (à droite), traités comme des semi-conducteurs. Les lignes neutres ont été obtenues avec le modèle de poutre pour des modules d'Young de $Y = 1,18 \text{ TPa}$ et $Y = 1,14 \text{ TPa}$ respectivement.

Les courbes phénoménologiques calculées avec un unique module d'Young pour l'ensemble des déflexions ne lissent pas parfaitement les résultats issus du code de calcul, même en ce qui concerne les petites déflexions. La courbe de lissage possède une courbure plus importante que la courbe issue du code de calcul. La contrainte intégrée sur la section du tube à une abscisse x donnée a été calculée pour un tube (5,5) de 100 atomes soumis à un champ axial de $0,537 \text{ VÅ}^{-1}$ et un champ transverse de $0,376 \text{ VÅ}^{-1}$. Cette contrainte supposée linéaire dans le modèle continu présente de petites variations. Elle est maximale et quasi-constante dans la partie centrale du tube, et minimale à chaque bord. Il est aisé de vérifier que c'est bien dû à la présence des bords du tubes car le lissage des courbes phénoménologique est meilleur pour le nanotube (5,0) de 160 atomes (31 Å de long) qu'avec celui ne comportant que 100 atomes (19 Å de long). Il est donc possible que les faibles valeurs de modules trouvées soient également dues à la trop petite taille des tubes, ce qui teste le potentiel de Brenner au-delà de ses limites.

2.6. Conclusion

Ce modèle, couplant calculs auto-cohérents et élasticité continue, donne d'assez bons résultats en terme de lissage, malgré la faible dimension des tubes. La courbe de déflexion en fonction du champ transverse appliqué est particulièrement bien lissée par le modèle de poutre cylindrique creuse continue. Ce modèle simple peut donc être utilisé dans le domaine expérimental pour évaluer les propriétés élastiques de nanotubes monoparois subissant une faible déflexion sous champ électrique constant et uniforme.

Cependant, les valeurs de modules d'Young obtenues sont plus faibles que le module d'Young dans le plan du graphite, 5 TPa, obtenue en prenant la même épaisseur de $0,66 \text{ Å}$. Ce résultat est toutefois cohérent avec les valeurs de modules d'Young

obtenues par la méthode "LCAO-MO cluster" développée par Gang Zhou *et al.* [169]. Ces auteurs montrent qu'il est logique que le module d'Young d'une feuille de graphite courbée soit inférieur au module d'Young de la feuille plane. En effet, l'hybridation des orbitales σ et π est à l'origine d'un affaiblissement de la liaison σ au profit de la liaison π , avec au total un affaiblissement de l'intégrale de recouvrement. Malgré l'écart entre nos résultats et les grandeurs expérimentales, nous avons démontré qu'un modèle continu reposant sur des hypothèses simplistes permettait de remonter au module d'Young de nanotubes de carbone à partir de leur déflexion et de leur polarisation, ceci pour des déflexions inférieures à une dizaine de degrés. De plus, les calculs auto-cohérents ont permis de fixer les paramètres du modèle d'élasticité continu. Il reste cependant des améliorations à apporter en ce qui concerne l'évaluation de la contrainte, afin de tenir compte de la non-linéarité de cette dernière sur l'ensemble du tube.

Dans la continuité de ce travail, il pourrait être intéressant de modéliser les déformations subies par un nanotube contenant un fil moléculaire adsorbé dans sa partie interne, afin de voir si la présence de ce dernier améliore les propriétés élastiques des nanotubes, et si la réponse au champ extérieur est augmentée. Pour cela, il est indispensable d'optimiser le code de calcul de manière à pouvoir traiter des systèmes plus importants, et diminuer davantage les effets de bord des nanotubes. Enfin, l'optimisation du code, et par exemple l'utilisation d'un modèle multi-échelle couplant un modèle atomistique local avec un modèle continu à grande échelle, nous permettrait à l'avenir de nous rapprocher des conditions expérimentales et de modéliser par exemple des nano-balances moléculaires à base de nanotubes de carbone.

Chapitre 3 Déflexion mécanique circulaire de nanotubes fixés aux deux extrémités

3.1. Introduction

L'objet de ce chapitre est d'étudier la réponse élastique d'un nanotube soumis à un couple de forces externes à chaque extrémité, comme cela a été réalisé par Z. Xin *et al.* [170], qui utilisent pour leur calcul d'énergie un modèle de liaison fortes. La déformation obtenue est une déflexion circulaire du nanotube sans cisaillement (les points appartenant à la section plane du nanotube restent dans un plan perpendiculaire à l'axe neutre de la poutre, après déformation). Le module d'Young du tube est alors proportionnel à la différence d'énergie totale obtenue pour les deux configurations du tube (tube droit et tube déformé circulairement). Cette manière de procéder permet de s'affranchir de la difficulté d'évaluer correctement la contrainte due au champ extérieur appliqué sur le nanotube.

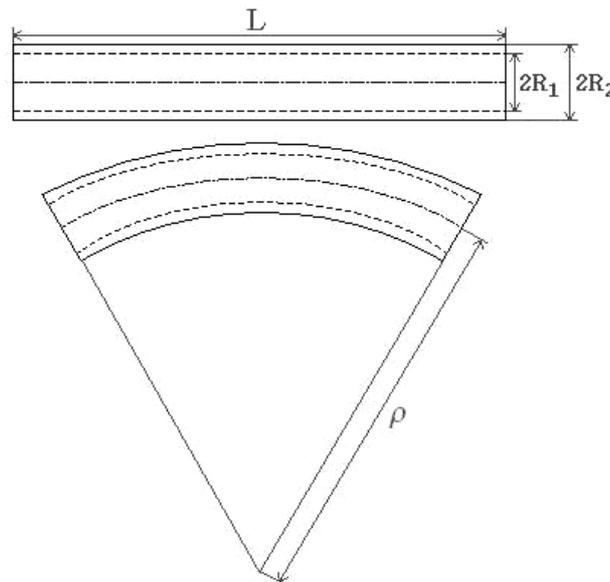


Fig. IV-8 Principe de la flexion circulaire d'un nanotube.

3.2. Obtention du module d'Young

D'après Z. Xin *et al.*, l'énergie de flexion par atome, ΔE_f est inversement proportionnelle au carré du rayon de courbure ρ du nanotube :

$$\Delta E_f = \frac{\lambda}{\rho^2} \tag{Eq. IV-36}$$

avec

$$\lambda = \frac{\Omega}{4} \gamma d \left(R^2 + \frac{d^2}{4} \right) \quad \text{Eq. IV-37}$$

où d est l'épaisseur de la paroi du nanotube, que l'on suppose égale à l'ordre de grandeur de l'amplitude des orbitales p_z , soit $d = R_2 - R_1 = 0,66 \text{ \AA}$, R le rayon du tube, et $\Omega = 2,62 \text{ \AA}^2/\text{atome}$ la surface occupée par un atome de carbone dans le nanotube.

Le module d'Young peut donc s'exprimer en fonction de la variation d'énergie de flexion par atome et des paramètres géométriques du nanotube considéré :

$$Y = \frac{4 \rho^2 \Delta E_f}{\Omega d \left(R^2 + \frac{d^2}{4} \right)} \quad \text{Eq. IV-38}$$

Cette formule suppose que la ligne neutre du nanotube ne subit pas d'allongement et que l'arc de cercle obtenu après courbure circulaire à la même longueur que la ligne neutre du tube droit. Les liaisons atomiques situées au delà du rayon de courbure de la ligne neutre subissent un allongement tandis que les liaisons atomiques situées en deçà du rayon de courbure de la ligne neutre subissent une déformation compressive. L'énergie totale du système, modélisée par un potentiel de Brenner, est calculée pour un tube droit et pour le même nanotube en flexion circulaire.

3.3. Résultats

Les modules d'Young que nous obtenons pour des nanotubes (5,5) et (10,10) allant de 11 Å à 72 Å de long sont tous très proches de 5 TPa avec une moyenne de 4,9 TPa et un écart-type inférieur à 0,2 TPa, ce qui est en très bon accord avec les calculs théoriques déjà réalisés en modèle de liaisons fortes par Z. Xin *et al.* Ces valeurs sont également cohérentes avec les résultats théoriques et expérimentaux développés en détail dans l'introduction.

N	L [Å]	ρ [Å]	E_{f1} [eV]	E_{f2} [eV]	Y [TPa]
400	23,43	1000	-2862,985	-2862,739	4,93
1200	72,76	500	-8745,240	-8742,323	4,86

Tab. IV-4 Modules d'Young de nanotubes (10,10) de 400 et 1200 atomes obtenus pour différents rayons de courbure ρ .

ρ [Å]	E_{f1} [eV]	E_{f2} [eV]	Y [TPa]
40	-690,169	-681,529	4,39
70	-690,169	-687,257	4,53
100	-690,169	-688,730	4,57
200	-690,169	-689,807	4,60
300	-690,169	-690,008	4,60
400	-690,169	-690,078	4,60
500	-690,169	-690,111	4,60
1000	-690,169	-690,154	4,60

Tab. IV-5 Modules d'Young d'un nanotube (5,5) de 100 atomes ($L = 11,2$ Å) obtenus pour différents rayons de courbure ρ .

ρ [Å]	E_{f1} [eV]	E_{f2} [eV]	Y [Tpa]
40	-1418,688	-1401,643	4,33
70	-1418,688	-1412,736	4,63
100	-1418,688	-1415,725	4,71
200	-1418,688	-1417,939	4,76
300	-1418,688	-1418,354	4,77
400	-1418,688	-1418,500	4,77
500	-1418,688	-1418,567	4,77
1000	-1418,688	-1418,657	4,78

Tab. IV-6 Modules d'Young d'un nanotube (5,5) de 200 atomes ($L = 23,4$ Å) obtenus pour différents rayons de courbure ρ .

La variation du module d'Young en fonction du rayon de courbure est très faible, excepté pour une très grande courbure, mais dans ce cas on se situe en dehors des limites acceptables de modélisation par le potentiel de Brenner, à cause des contraintes de compression et de dilatation trop importantes. Cette limite est bien mise en évidence dans la Fig. IV-9, où l'on constate qu'au-delà d'un rayon de courbure d'environ une centaine d'Angström, le module d'Young du nanotube reste à peu près constant.

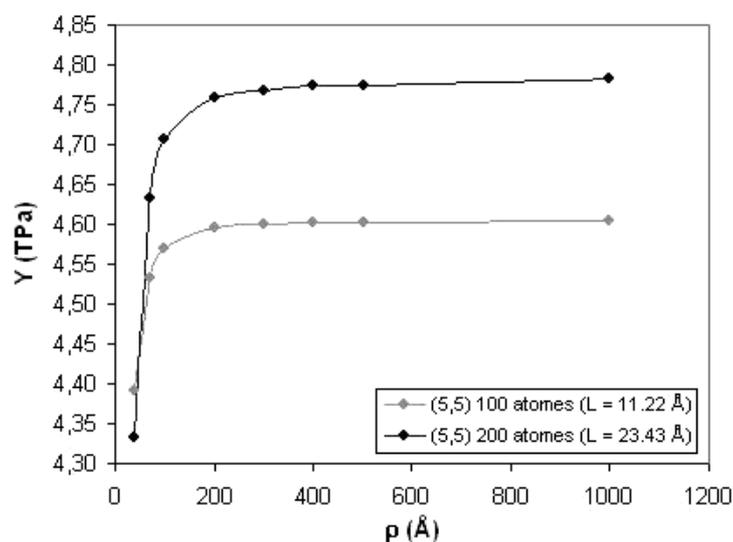


Fig. IV-9 Variation du module d'Young théorique en fonction du rayon de courbure ρ des tubes.

Chapitre 4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons tenté de modéliser la déflexion de nanotubes de petite dimension soumis à un champ électrique oblique, ou déformés circulairement de façon artificielle. Bien que les résultats obtenus ne soient pas à la hauteur de nos exigences, cette étude constitue un premier pas pour ce type de modélisation. La contrainte électrique doit être étudiée plus en détail, pour connaître son profil de variation le long du tube, et pouvoir améliorer le modèle continu, de manière à prendre en compte le cas d'une contrainte non linéaire le long du tube.

De plus, les tubes que nous avons utilisés pour illustrer notre modèle sont de très petite taille, et les déflexions obtenues sont tout de même assez importantes. Les profils de courbure des tubes laissent présager l'existence de contraintes de cisaillement, que nous n'avons pas pris en compte dans notre calcul de poutre cylindrique creuse. Les hypothèses simplificatrices sont peut être trop drastiques. En bref, cette étude mérite d'être poursuivie de manière plus approfondie.

Cependant, nous avons vérifié dans le troisième chapitre que le potentiel de Brenner n'est pas en cause dans la faiblesse du module d'Young obtenu pour une contrainte électrostatique. En effet, la déformation d'un nanotube sous contrainte mécanique permet d'aboutir à un module d'Young plus correct, très proche de ceux obtenus lors d'autres études théoriques réalisées par d'autres auteurs.

Afin d'offrir des perspectives à un tel modèle, il faudrait d'abord optimiser au mieux les codes de calcul de manière à pouvoir traiter des nanotubes de taille plus raisonnable, et de diminuer l'amplitude des champs électriques que nous avons dû appliquer pour fléchir un si petit tube. Ensuite, il resterait à évaluer correctement les contraintes microscopiques locales subies par le système, de manière à affiner le modèle continu, et à se rapprocher davantage des données expérimentales. Cette étude pourrait alors être étendue au cas de nanotubes possédant des adsorbats moléculaires, afin de déterminer les conditions optimales pour améliorer leurs propriétés élastiques. On pourrait également vérifier l'impact de l'environnement sur des nanosystèmes électromécaniques à base de nanotubes de carbone (muscles artificiels, ...).

Partie V : TRANSFORMÉE EN ONDELETTES

Chapitre 1 Introduction

Comme nous avons pu nous en rendre compte à travers tous les chapitres précédents, la principale limitation de nos calculs est la taille des systèmes étudiés, et donc celle des matrices à inverser. L'optimisation des codes de calculs est primordiale pour passer à l'étape ultérieure qui consiste à analyser des systèmes de taille plus raisonnable. Dans le troisième volet de ce travail de recherche, nous allons entreprendre la définition, l'étude, puis l'application d'un outil prometteur pour optimiser les temps de calculs et/ou l'espace mémoire utilisé, tout en préservant au mieux la précision de la modélisation. Les prémices de la transformée en ondelettes apparaissent pour la première fois en 1909, lorsqu'Alfred Haar [171], confronté aux insuffisances de la transformée de Fourier, construit une nouvelle base orthogonale de $L^2(\mathbb{R})$ dont les fonctions s'obtiennent toutes à partir des translatées-dilatées d'une seule fonction mère. Dans les années 30, plusieurs groupes (P. Levy, J. Littlewood, R. Paley, E. M. Stein ...) apportent leur contribution à la construction de fonctions de base de résolution variable. Dans les années 1940, D. Gabor [172] réalise des analyses temps-fréquence par transformée de Fourier fenêtrée, avec une fenêtre gaussienne. En 1983, P. J. Burt et E. H. Adelson [174] développent l'algorithme pyramidal pour l'encodage des images. Pendant ce temps, et pour améliorer la finesse de détection des différentes couches géologiques observées sur des sections sismiques, Jean Morlet (ingénieur géophysicien chez Elf) utilise une base formée non seulement à partir des translatés d'une fonction de Gauss de résolution fixée, mais fait aussi varier la résolution et parvient néanmoins à trouver une transformée inverse convergente. Alex Grossmann finira par prouver qu'elle est exactement convergente et avec Yves Meyer, ils inventent ainsi la transformée en ondelettes continue (CWT - *Continuous Wavelet Transform* et ICWT) [175]. Grossmann *et al.* [176] et Y. Meyer [177][178] posent les bases de l'analyse multi-résolution en 1985. En 1988, S. Mallat [179][180][181] développe la transformée en ondelettes discrète (DWT - *Discrete Wavelet Transform*) en établissant le lien entre les fonctions de représentation temps-échelle de Morlet et les filtres miroirs en quadrature étudiés par Burt, Adelson et Simoncelli. Toutefois, toutes les fonctions de base correspondant à ces analyses temps-échelle étaient à support non borné, ce qui représente des inconvénients au niveau de la vitesse de calcul (filtres de taille importante pour garder une bonne précision). C'est pourquoi en 1988, I. Daubechies construit la première base d'ondelettes orthogonales à support compact (borné) [182][183]. Les premières bases d'ondelettes biorthogonales apparaissent en 1990, et les ondelettes sur l'intervalle sont développées en 1992 par A. Cohen *et al.* [184][185][186][187]. Enfin, les ondelettes de deuxième génération sont obtenues par W. Sweldens au moyen d'un *lifting scheme* [188]. Ces ondelettes possèdent davantage de moments nuls que celles de première génération et ont la possibilité de creuser encore davantage les systèmes matriciels. Notons pour finir que l'utilisation des bases

d'ondelettes pour la résolution d'équations intégrales a été beaucoup moins étudiée que ce qui concerne le traitement du signal. Néanmoins, Beylkin *et al.* [189] ont posé dès 1991 le cadre d'un algorithme appelé par eux « non-standard » pour la résolution des équations définies par l'application d'un opérateur intégral-différentiel à une fonction.

L'utilité des ondelettes n'est plus à démontrer tant les applications sont nombreuses. Dans le domaine du traitement de signal, les ondelettes sont utilisées pour la compression des données à la base du format JPEG 2000 pour les images et des formats MPEG 4, DivX, et Xvid pour les vidéos. Elles ont ainsi permis la compression des bases de données d'emprunts digitales du FBI. En métallurgie, les propriétés multi-échelles des ondelettes conviennent particulièrement à la caractérisation de la rugosité des surfaces. On note également leur utilisation dans le domaine de la physique des états cohérents, ou des mathématiques (analyse des opérateurs intégraux, résolutions numériques rapides des équations intégrales ou aux dérivées partielles par des solveurs multi-grilles...). Elles sont de plus en plus utilisées en biologie pour la reconnaissance des membranes cellulaires défectueuses, ou encore pour la détection d'évènements courts tels que les crises d'épilepsie, ou le traitement des ECG, EEG... Enfin, l'étude de la survenue spatiale et/ou temporelle d'évènements géologiques (séismes, champ magnétique terrestre...) par des méthodes de transformée en ondelettes continues contribue à améliorer la précision des connaissances dans ce domaine.

Les fondements mathématiques de cette étude sont développés dans un premier chapitre, dans lequel sont détaillés le principe de base de l'analyse multirésolution et les avantages d'une telle décomposition. Cette étude nous amènera à définir l'espace d'approximation, contenant les fonctions d'échelles (*scaling functions*), et l'espace des détails contenant les fonctions d'ondelettes (*wavelet functions*). Nous verrons que l'analyse multirésolution permet de mettre en relief les échelles caractéristiques d'un système en le décomposant dans la base des fonctions d'ondelettes. Contrairement à la transformée de Fourier, lors de laquelle seule l'information sur les fréquences caractéristiques du système est conservée, avec une perte totale de l'agencement spatial de ces fréquences, la transformée en ondelette réalise un compromis entre l'étude de l'échelle de variation du système et l'emplacement spatial d'apparition de ces échelles caractéristiques. On peut faire l'analogie entre la transformée en ondelettes et la relation d'incertitude d'Heisenberg, dans laquelle deux grandeurs physiques conjuguées comme, par exemple, la position et la quantité de mouvement d'un système donné sont liées, de manière à ce que l'on ne puisse connaître les deux en même temps avec une précision aussi petite que le permet la mécanique quantique. Cette étude nous a cependant montré les limites du modèle classique de transformée en ondelettes discrète, dans lequel les données à transformer (vecteur, matrice) doivent posséder une taille égale à une puissance de deux ($2^2, 2^3, \dots, 2^n$) et supérieure à la taille de l'ondelette.

C'est dans cette optique que nous avons créé notre propre code de transformée en ondelettes dont l'idée de base nous a été transmise par Yiwey Li, actuellement en thèse codirigée par les professeurs Yan de l'observatoire de Pékin, et Song de la Xi'an Electronic Science and Technology University. Cette idée consiste à décomposer la matrice en sous-blocs de taille 2^n de manière à pouvoir appliquer ensuite sur chaque bloc une transformée en ondelettes classique. Y. Li et ses collaborateurs ont déjà utilisé ce type de transformée en ondelettes dans le domaine de l'astronomie [190],^{1,2}. Seule une petite fraction restante de la matrice, de taille inférieure à la plus petite puissance de deux supérieure à la taille du filtre, n'est pas transformée. Ce qui, dans le cas qui nous intéresse où l'on considère des systèmes de taille relativement importante, n'est quasiment d'aucune incidence sur la qualité des résultats.

Dans un second chapitre, nous présentons donc nos propres résultats où nous avons appliqué la transformée en ondelettes ainsi définie, au modèle d'interaction dipolaire défini dans le § 2.2. La résolution de l'équation auto-cohérente du modèle dipolaire nous permet d'obtenir le champ local des atomes de carbone d'un nanotube à partir de la connaissance des polarisabilités atomiques et du champ extérieur.

On peut raisonnablement espérer que la densité d'éléments non-négligeables dans la matrice devienne assez faible [191], ce qui nous permettrait alors d'utiliser les algorithmes typiques des matrices creuses. Nous pourrions ainsi passer d'un algorithme avec des temps de calculs proportionnels à N^3 , où N est le nombre de cellules de discrétisation, à des algorithmes de type $O(N \ln(N))$, voire même de type $O(N)$ qui constituent un sujet très actuel [192].

¹ Y. Li, Y. Yan, G. Song. Fast wavelet transforms with binary partition techniques (soumis).

² Y. Li, Y. Yan, G. Song. Fast resolution of boundary integral equations of solar free-free magnetic fields (en préparation).

Chapitre 2 Analyse multi-résolutions

2.1. Définition générale

Soit $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ l'espace vectoriel des fonctions de \mathbb{R}^d dans $\mathbb{K} = \mathbb{C}$ ou \mathbb{R} , de carré sommable :

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{K}) = \left\{ f / \|f\| = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 dx \right)^{1/2} < \infty \right\} \quad \text{Eq. V-1}$$

Une analyse multi-résolutions (AMR) de $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ est une famille de sous-espaces vectoriels emboîtés, telle que la fermeture de leur union soit $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ et leur intersection, l'ensemble vide. Il existe deux conventions différentes pour l'ordonnement des espaces emboîtés, selon que l'on privilégiera plus la notion de résolution ou la notion d'échelle caractéristique :

- La convention utilisée par Goedecker, Chui, Goswami, ... où l'indice caractérisant les espaces vectoriels croît avec la résolution :

$$\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}} / \left\{ \begin{array}{l} \text{(i)} \quad \{0\} \leftarrow \dots V_{-2} \subset V_{-1} \subset V_0 \subset V_1 \subset V_2 \dots \rightarrow \mathcal{L}^2 \\ \text{(ii)} \quad \overline{\bigcup_{j=-\infty}^{+\infty} V_j} = \mathcal{L}^2(\mathbb{K}) \\ \text{(iii)} \quad \bigcap_{j=-\infty}^{+\infty} V_j = \{0\} \end{array} \right. \quad \text{Eq. V-2}$$

- La convention utilisée par exemple dans le logiciel Matlab, ou encore par I. Daubechies, où l'indice caractérisant les espaces vectoriels croît avec l'échelle caractéristique :

$$\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}} / \left\{ \begin{array}{l} \text{(i)} \quad \{0\} \leftarrow \dots V_2 \subset V_1 \subset V_0 \subset V_{-1} \subset V_{-2} \dots \rightarrow \mathcal{L}^2 \\ \text{(ii)} \quad \overline{\bigcup_{j=-\infty}^{+\infty} V_j} = \mathcal{L}^2(\mathbb{K}) \\ \text{(iii)} \quad \bigcap_{j=-\infty}^{+\infty} V_j = \{0\} \end{array} \right. \quad \text{Eq. V-3}$$

V_j est appelé l'espace d'approximation.

Dans la suite de cette présentation, nous ne considèrerons que le premier cas, dont l'indice croît avec la résolution de l'espace vectoriel.

2.2. Cas dyadique

Dans le cas dyadique, deux relations, caractérisant toute fonction $f(x)$ appartenant à un espace vectoriel donné, définissent les propriétés de dilatation :

$$(iv) f(x) \in V_j \Leftrightarrow f(2x) \in V_{j+1} \quad \text{Eq. V-4}$$

et les propriétés de translation :

$$f(x) \in V_0 \Leftrightarrow f(x+1) \in V_0 \quad \text{Eq. V-5}$$

Dès lors, si l'on peut trouver une fonction φ de V_0 telle que $\{\varphi(\cdot-k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ soit une base de Riesz de V_0 , alors :

$$(v) \forall j \in \mathbb{Z}, \{\varphi_{j,k} / \varphi_{j,k}(x) \equiv 2^{j/2} \varphi(2^j x - k)\}_{k \in \mathbb{Z}} \quad \text{Eq. V-6}$$

est une base de Riesz de V_j . Le facteur $2^{j/2}$ dans la définition des $\varphi_{j,k}$ permet de conserver la normalisation indépendamment du niveau de résolution.

$\{\varphi(\cdot-k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ est une base de Riesz de V_0 si pour tout $f \in V_0$, il existe une séquence unique $\{\alpha_k\}_{k \in \mathbb{Z}} \in \ell^2(\mathbb{Z})$ telle que $f(x) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \alpha_k \varphi(x-k)$ avec une convergence dans $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ et $A \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\alpha_k|^2 = \|\sum_{k \in \mathbb{Z}} \alpha_k \varphi(x-k)\|_2^2 \leq B \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\alpha_k|^2$, avec A et B les constantes indépendantes de f telles que $0 < A \leq B < \infty$.

On dit alors que φ est une fonction d'échelle (*scaling function*).

On peut montrer (cf. [193] section 2.1) que les conditions (i), (iv) et (v) impliquent la condition (iii), ainsi que la condition (ii) sous certaines hypothèses complémentaires : si $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ est une séquence de sous-espaces fermés de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ satisfaisant les conditions (i), (iv) et (v) et que la fonction d'échelle φ soit telle que $|\hat{\varphi}|$ soit continue en 0, alors la condition (ii) et la condition $\int \varphi(x) dx = \hat{\varphi}(0) \neq 0$ sont équivalentes. De plus, quand toutes ces conditions sont vérifiées, on doit nécessairement avoir :

$$|\hat{\varphi}(0)| = \left| \int \varphi(x) dx \right| = 1 \quad \text{Eq. V-7}$$

On dit que la fonction d'échelle présente des caractéristiques de filtre passe-bas.

Une AMR $\{\tilde{V}_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$, de fonction d'échelle $\tilde{\varphi}$, est duale d'une autre AMR $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$, de fonction d'échelle φ , si et seulement si $\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}$:

$$\langle \varphi_{j,k}, \tilde{\varphi}_{j',k'} \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{k,k'} \quad \text{Eq. V-8}$$

où $\langle \varphi_{j,k}, \tilde{\varphi}_{j',k'} \rangle$ désigne le produit scalaire des fonctions $\varphi_{j,k}$ et $\tilde{\varphi}_{j',k'}$.

2.3. Ondelettes et fonctions d'échelles

Soit une AMR $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$. Comme $\forall j \in \mathbb{Z}$, $V_j \subset V_{j+1}$, il existe W_j tel que $V_j + W_j = V_{j+1}$ et $V_j \cap W_j = \{0\}$. W_j est le supplémentaire de V_j dans V_{j+1} . Dès lors, si l'on peut trouver une fonction ψ dans W_0 , telle que $\{\psi(\cdot - k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ soit une base de W_0 , alors ψ est appelée ondelette associée à AMR $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$, et dans le cas dyadique,

$$\forall j \in \mathbb{Z}, \{\psi_{j,k} / \psi_{j,k}(x) \equiv 2^{j/2} \psi(2^j x - k)\}_{k \in \mathbb{Z}} \quad \text{Eq. V-9}$$

forme une base de W_j , appelé aussi espace des détails. On montre alors que la fonction d'ondelette doit satisfaire à la condition de reconstruction :

$$C_\psi = \int_0^{+\infty} \left(\frac{|\hat{\psi}(\omega)|^2}{\omega} \right) d\omega < \infty \quad \text{Eq. V-10}$$

et que l'intégrale de ψ doit être nulle :

$$\int \psi(x) dx = 0 \quad \text{Eq. V-11}$$

Cette intégrale représente également la valeur de la transformée de Fourier de ψ en 0 ($\hat{\psi}(0)$), on dit que l'ondelette présente les caractéristiques d'un filtre passe-haut. La régularité de l'ondelette peut être évaluée grâce au calcul de ses moments. Une ondelette aura un moment nul (*vanishing moment*) d'ordre m si :

$$\forall p = 0, \dots, m-1 \int_{-\infty}^{+\infty} x^p \psi(x) dx = 0 \quad \text{Eq. V-12}$$

Toutes les ondelettes ont au moins un moment nul d'ordre 1. Plus l'ondelette possède de moments nuls, plus la représentation d'une fonction donnée dans la base d'ondelettes est succincte, mais plus le nombre de coefficients non nuls des filtres augmente.

2.4. Cas non-dyadique

Il est également possible de décomposer $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ en une somme directe avec des facteurs différents de 2. Considérons les intervalles $I = [\pi, \lambda\pi]$ et $J = [-\lambda\pi, -\pi]$, avec $\lambda > 1$, et soient $I_k = \lambda^{-k}I$ et $J_k = \lambda^{-k}J$ pour tous les $k \in \mathbb{Z}$. Étant donné que $(-\infty, 0) = \bigcup_{k \in \mathbb{Z}} \lambda^k J$ et $(0, \infty) = \bigcup_{k \in \mathbb{Z}} \lambda^k I$, on peut démontrer que $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}) = \left\{ \bigoplus_{k \in \mathbb{Z}} P_{J_k}(\mathcal{L}^2(\mathbb{R})) \right\} \oplus \left\{ \bigoplus_{k \in \mathbb{Z}} P_{I_k}(\mathcal{L}^2(\mathbb{R})) \right\}$. Il s'en suit que la collection de fonctions $\alpha_{j,k}^\lambda(\omega) = c_{j,k}^\lambda(\omega) + i s_{j,k}^\lambda(\omega)$ et $\beta_{j,k}^\lambda(\omega) = c_{j,k}^\lambda(\omega) - i s_{j,k}^\lambda(\omega)$, avec :

$$\begin{cases} c_{j,k}^\lambda(\omega) \equiv \frac{\lambda^{j/2}}{\sqrt{2\pi(\lambda-1)}} b(\lambda^j \xi) \cos\left(\frac{2k+1}{2} \frac{1}{\lambda-1} (\lambda^j \xi - \pi)\right) \\ s_{j,k}^\lambda(\omega) \equiv \frac{\lambda^{j/2}}{\sqrt{2\pi(\lambda-1)}} b(\lambda^j \xi) \sin\left(\frac{2k+1}{2} \frac{1}{\lambda-1} (\lambda^j \xi - \pi)\right) \end{cases}$$

est une base orthonormale de $\mathcal{L}^2(\mathbb{R})$ (la fonction b est une fonction paire sur \mathbb{R} , dont la restriction à $(0, \infty)$ est une fonction en cloche). On peut démontrer que les fonctions $\alpha_{j,k}^\lambda(\omega)$ et $\beta_{j,k}^\lambda(\omega)$ ne sont générées que par une seule fonction $\alpha_{0,0}^\lambda(\omega)$, via des dilatations par le facteur λ et des multiplications par $e^{-in\frac{\xi}{\lambda-1}}$, avec $n \in \mathbb{Z}$ (équivalent dans l'espace réciproque des translations de l'espace direct) que si $\lambda = 1 + 1/m$, avec $m \in \mathbb{N}^*$. On peut alors obtenir une base d'ondelettes de la forme $\left\{ \lambda^{j/2} \psi\left(\lambda^j x - \frac{1}{\lambda-1} k\right) \right\}_{j,k \in \mathbb{Z}}$, où $\tilde{\psi}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\lambda-1)}} e^{i\frac{\xi}{2(\lambda-1)}} b(\xi)$.

2.5. Orthogonalité, semi-orthogonalité, biorthogonalité

Soient deux AMR duales $\{V_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ et $\{\tilde{V}_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ engendrées par les fonctions d'échelle duales φ et $\tilde{\varphi}$, dotés des sous-espaces complémentaires $\{W_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ et $\{\tilde{W}_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ engendrés par des ondelettes ψ et $\tilde{\psi}$. On dit alors que ψ et $\tilde{\psi}$ sont duales l'une de l'autre. On a donc :

$$\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}, \langle \varphi_{j,k}, \tilde{\varphi}_{j',k'} \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{k,k'} = \langle \psi_{j,k}, \tilde{\psi}_{j',k'} \rangle \quad \text{Eq. V-13}$$

On dit que ψ est une ondelette **orthogonale** si et seulement si $\forall j \in \mathbb{Z}, V_j = \tilde{V}_j$ et $W_j = \tilde{W}_j$. Les translatées-dilatées de φ forment alors des bases orthonormales des V_j , et celles de ψ des bases orthonormales des W_j . On a alors $V_{j+1} = V_j \oplus W_j$, $V_j \perp W_j$ et on peut prendre $\tilde{\psi} = \psi$

Dans le cas dyadique, une fonction ψ de \mathcal{L}^2 est une ondelette orthogonale si et seulement si l'ensemble des fonctions $\{\psi_{j,k} / \psi_{j,k}(x) \equiv 2^{j/2} \psi(2^j x - k)\}_{k \in \mathbb{Z}}$ forme une base orthonormée de \mathcal{L}^2 . Or, de façon générale, les translatées entières d'une fonction g de $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ forment un système orthonormal, si et seulement si $\sum_{k \in \mathbb{Z}} |\hat{g}(\omega + 2k\pi)|^2 = 1$ presque partout dans \mathbb{K} , ceci découle du théorème de Plancherel et de la décomposition de l'intégrale en une somme d'intégrales sur des intervalles de longueur 2π :

$$\begin{aligned} \delta_{k,0} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{g(t-k)} g(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{g}(\omega)|^2 e^{-i\omega k} d\omega = \frac{1}{2\pi} \sum_{\ell \in \mathbb{Z}} \int_{2\pi\ell}^{2\pi(\ell+1)} |\hat{g}(\omega)|^2 e^{-i\omega k} d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{\ell \in \mathbb{Z}} \int_0^{2\pi} |\hat{g}(\mu + 2\pi\ell)|^2 e^{-i\mu k} d\mu = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\sum_{\ell \in \mathbb{Z}} |\hat{g}(\mu + 2\pi\ell)|^2 \right) e^{-i\mu k} d\mu \end{aligned}$$

Ceci nous indique que la fonction 2π -périodique $\sum_{k \in \mathbb{Z}} |\hat{g}(\omega + 2k\pi)|^2$ est presque partout égale à 1 puisque son seul coefficient de Fourier non nul est à la fréquence $k = 0$ et qu'il vaut 1. Si ψ est une ondelette orthogonale, on aura donc $\sum_{k \in \mathbb{Z}} |\hat{\psi}(\omega + 2k\pi)|^2 = 1$ et de même $\sum_{\ell \in \mathbb{Z}} |\hat{\psi}_{j,k}(\omega + 2\ell\pi)|^2 = 1$ et $\sum_{\ell \in \mathbb{Z}} |\hat{\phi}_{j,k}(\omega + 2\ell\pi)|^2 = 1$.

On dit qu'une ondelette ψ est **semi-orthogonale** si et seulement si toutes ses dilatées-translatées sont perpendiculaires les unes avec les autres. On dit également qu'une fonction ψ de carré sommable est une ondelette semiorthogonale s'il existe des constantes A et B telles que $0 < A \leq B < \infty$ et $A \leq \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\psi(\omega + 2k\pi)|^2 \leq B$ et si les espaces $\{W_j\}_{j \in \mathbb{Z}}$ engendrés par les $\psi_{j,k}(t) \equiv 2^{j/2} \psi(2^j t - k)$ donnent une décomposition orthogonale (non nécessairement normée) de l'espace des fonctions de carré sommable : $\mathcal{L}^2 = \bigoplus_{n \in \mathbb{Z}} W_n$ avec $W_n \perp W_k$ si $n \neq k$. Une ondelette orthonormale est donc une ondelette semiorthogonale qui est sa propre duale (donc $A = B = 1$ ci-dessus). Le problème est que, dans ce cas, l'ondelette duale n'a pas un support compact. Cet inconvénient peut toutefois être levé en relâchant la condition d'orthogonalité de toutes les translatées-dilatées.

On dit que deux ondelettes duales ψ et $\tilde{\psi}$ sont **biorthogonales** si et seulement si $\forall j \in \mathbb{Z}, \tilde{V}_j \perp W_j$ et $V_j \perp \tilde{W}_j$, c'est-à-dire $\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}, \langle \tilde{\phi}_{j,k} | \psi_{j',k'} \rangle = \langle \phi_{j,k} | \tilde{\psi}_{j',k'} \rangle = 0$. Pour établir que deux ondelettes sont biorthogonales, il est suffisant de montrer que $\forall \ell \in \mathbb{Z}, \langle \tilde{\phi} | \psi(\cdot - \ell) \rangle = \langle \tilde{\psi} | \phi(\cdot - \ell) \rangle = 0$.

2.6. Exemples d'ondelettes et de fonctions d'échelles

2.6.1. Ondelettes orthogonales de Daubechies

Les ondelettes de Daubechies constituent une famille d'ondelettes orthogonales. L'ondelette de Daubechies d'ordre 0 correspond à l'ondelette de Haar. Plus l'ordre de l'ondelette augmente, plus sa régularité augmente, mais plus son support s'élargit.

2.6.2. Ondelettes biorthogonales d'interpolation (de splines)

Cette famille d'ondelettes possède la plus grande régularité de toutes les ondelettes à support borné de même degré. La fonction d'échelle correspondante est nulle en tout point d'abscisse entière sauf à l'origine.

2.7. Transformée en ondelettes

La transformée en ondelettes mesure la similitude entre le signal et l'ondelette, pour différentes dilatations et translations de cette dernière.

De même qu'il existe une transformée de Fourier rapide (*Fast Fourier Transform* - FFT) permettant de calculer les coefficients de Fourier d'une fonction, la transformée en ondelettes discrète rapide (*Fast Discrete Wavelet Transform* - FDWT) est réalisée directement à partir des coefficients de filtres h et g . Cet outil mathématique permet de décomposer un signal, une équation, en coefficients d'ondelettes, et s'adapte très bien aux systèmes possédant des échelles physiques caractéristiques. Par exemple, les calculs DFT (*Density Functional Theory* - théorie de la fonctionnelle densité) utilisés pour décrire la structure électronique, se prêtent particulièrement bien aux analyses multi-résolutions. Les fonctions d'onde décrivant les abords immédiats du noyau atomique varient rapidement, et seront donc décrites par des ondelettes de résolution maximale, tandis que les fonctions d'onde entre les atomes ne nécessiteront pas une telle précision pour être décrites correctement. Ce cas est très bien traité dans l'article de T. A. Arias [194], où l'auteur y décrit en détail une méthode d'analyse multi-résolution basée sur des ondelettes en trois dimensions, permettant de représenter efficacement le Lagrangien de Kohn-Sham.

2.7.1. Transformée en ondelette continue (CWT)

Soit $\tilde{\psi}$ une fonction à valeurs réelles (ou complexes) de carré sommable telle que $t \mapsto |t|^{1/2}\tilde{\psi}(t)$ et $t \mapsto t\tilde{\psi}(t)$ soient également de carré sommable et $\int \tilde{\psi}(t)dt = \hat{\tilde{\psi}}(0) = 0$, alors on appelle transformée en ondelettes continue d'une fonction de carré sommable f , pour la fenêtre $\tilde{\psi}$, la fonction :

$$(a,b) \mapsto (W_{\tilde{\psi}}f)(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\tilde{\psi}\left(\frac{t-b}{a}\right)} dt \quad \text{Eq. V-14}$$

où a et b définissent respectivement la dilatation et la translation de l'ondelette.

La transformée inverse s'obtient par :

$$f(t) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{|\Psi(\omega)|^2}{\omega} d\omega} \iint W_{\tilde{\psi}}(f)(a,b) \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \frac{da db}{a^2} \quad \text{Eq. V-15}$$

$\tilde{\psi}$ est l'ondelette d'analyse, ou de décomposition, tandis que ψ est l'ondelette de reconstruction. Ces deux ondelettes sont obligatoirement duales l'une de l'autre.

De même, on appelle transformée en ondelette continue d'une séquence $\{f_n\}$ provenant par exemple de la mesure d'une fonction f à des temps régulièrement espacés δt , la séquence $\{W_n(s)\}$ définie par :

$$W_n(s) = \sum_{n'=0}^{N-1} f_{n'} \left(\frac{\delta t}{a}\right)^{1/2} \overline{\tilde{\psi}\left(\frac{(n'-n)\delta t}{s}\right)} dt \quad \text{si} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{\psi}(t)|^2 dt = 1 \quad \text{Eq. V-16}$$

$\{W_n(s)\}$ peut se calculer par transformée de Fourier rapide :

$$W_n(s) = \sum_{k=0}^{N-1} \hat{f}_k \hat{\Psi}(s\omega_k) e^{i\omega_k n \delta t} \left(\frac{2\pi s}{\delta t}\right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} 2\pi k/N\delta t & \text{si } k \leq N/2 \\ -2\pi k/N\delta t & \text{si } k > N/2 \end{cases} \quad \text{Eq. V-17}$$

La reconstruction de la séquence $\{f_n\}$ à partir de sa transformée en ondelettes continue est obtenue grâce à la relation :

$$f_n = \frac{\delta j \sqrt{\delta t}}{C_{\psi} \Psi(0)} \sum_{j=0}^J \frac{\Re[W_n(s_j)]}{\sqrt{s_j}}, \quad \text{avec} \quad C_{\psi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{|\Psi(\omega)|^2}}{\omega} d\omega. \quad \text{Eq. V-18}$$

2.7.2. Transformée en ondelette discrète (DWT)

Afin d'éviter les problèmes de redondance de la CWT, et les calculs d'intégrales de la transformée en ondelettes continue, on définit la transformée en ondelettes discrète.

Si on prend $(a,b) = \left(\frac{1}{2^{j'}}, \frac{k}{2^j}\right)$ dans la définition de la transformée en ondelettes continue (Eq. V-14), on obtient :

$$\hat{d}_{j,k} \equiv (W_{\tilde{\psi}} f) \left(\frac{1}{2^{j'}}, \frac{k}{2^j} \right) = 2^{j/2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\tilde{\psi}(2^j t - k)} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\tilde{\psi}_{j,k}(t)} dt \quad \text{Eq. V-19}$$

Si l'on se restreint à $j \in \mathbb{Z}, k \in \mathbb{Z}$, l'ensemble des $\hat{d}_{j,k} \equiv \langle \tilde{\psi}_{j,k} | f \rangle$ est appelée transformée en ondelettes discrète de f .

$\hat{d}_{j,k}$ est proportionnel à la probabilité de trouver un détail de f d'échelle $1/2^j$ localisé autour de $k/2^j$.

L'enjeu de la transformée en ondelettes est de choisir une ondelette suffisamment bien adaptée à la fonction f à étudier pour qu'un minimum de coefficients $\hat{d}_{j,k}$ soient non nuls.

Si l'on considère la limite d'un nombre infini d'espaces de détails (donc avec une résolution aussi grande que l'on veut), on peut décrire exactement la fonction f de départ dans la base d'ondelettes duales de l'ondelette de projection :

$$f(t) = \sum_{j \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \hat{d}_{j,k} \psi_{j,k}(t) \quad \text{Eq. V-20}$$

Ce qui s'écrit, en notation de Dirac :

$$|f\rangle = \sum_{j \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\psi_{j,k}\rangle \langle \tilde{\psi}_{j,k} | f \rangle \quad \text{Eq. V-21}$$

Avec la relation de fermeture : $\sum_{j \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\psi_{j,k}\rangle \langle \tilde{\psi}_{j,k} | = \sum_{j \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} |\tilde{\psi}_{j,k}\rangle \langle \psi_{j,k} | = \mathbb{1}$

2.7.3. Décomposition d'un signal

Dans la pratique, un signal donné n'est pas entièrement décomposé en fonctions d'ondelettes (détails) mais seulement jusqu'à une résolution plus ou moins fine. On obtient donc d'une part les détails du signal et d'autre part une approximation plus ou moins grossière du signal à analyser.

La décomposition d'un signal $f(t)$ de $\mathcal{L}^2(\mathbb{K})$ commence par sa projection sur un espace V_n de résolution suffisamment élevée pour que cette opération d'échantillonnage n'entraîne pas trop d'erreur :

$$f(t) \rightarrow f_n(t) = \sum_k \hat{c}_{n,k} \Phi_{n,k}(t) = \sum_k c_{n,k} \varphi(2^n t - k) \in V_n \text{ avec } c_{n,k} = 2^{n/2} \hat{c}_{n,k} \quad \text{Eq. V-22}$$

Cette relation peut ensuite être décomposée dans la base des espaces de détails W_j conformément aux relations d'emboîtement régissant les sous espaces V_j de résolution plus basse :

$$V_n = V_{n-1} + W_{n-1} = V_{n-2} + W_{n-2} + W_{n-1} = \dots = V_{n-N} + \sum_{p=1}^N W_{n-p} \quad \text{Eq. V-23}$$

La décomposition de f comporte alors davantage de coefficients de détails $\hat{d}_{j,k}$ et l'approximation de la fonction, contenue dans les coefficients $\hat{c}_{j,k}$, est quant à elle de plus en plus grossière :

$$f(t) \rightarrow f_n(t) = \underbrace{\sum_k c_{n-N,k} \varphi(2^{n-N} t - k)}_{V_{n-N}} + \underbrace{\sum_{p=1}^N \sum_k d_{n-p,k} \psi(2^{n-p} t - k)}_{W_{n-1}, \dots, W_{n-N}} \text{ avec } d_{n-p,k} = 2^{(n-p)/2} \hat{d}_{n-p,k} \quad \text{Eq. V-24}$$

Soit : $f_n(t) = f_{n-N}(t) + \sum_{p=1}^N g_{n-p}(t) = f_{n-N}(t) + g_{n-N}(t) + \dots + g_{n-1}(t)$

avec $\begin{cases} f_{n-N}(t) = \sum_k c_{n-N,k} \varphi(2^{n-N} t - k) = \sum_k \hat{c}_{n-N,k} \Phi_{n-N,k} & \text{la projection de } f_n \text{ dans } V_{n-N} \\ g_{n-p}(t) = \sum_k d_{n-p,k} \psi(2^{n-p} t - k) = \sum_k \hat{d}_{n-p,k} \Psi_{n-p,k} & \text{la projection de } f_n \text{ dans } W_{n-p} \end{cases}$

Les coefficients $\hat{c}_{j,k}$ et $\hat{d}_{j,k}$ sont obtenus à l'aide des ondelettes et fonctions d'échelles duales dilatées-translatées :

$$c_{n-N,k} = 2^{n-N} \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\varphi}(2^{n-N} t - k)} dt \text{ ou } \hat{c}_{n-N,k} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\Phi}_{n-N,k}} dt = \langle \tilde{\Phi}_{n-N,k} | f_n \rangle \quad \text{Eq. V-25}$$

$$d_{n-p,k} = 2^{n-p} \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\Psi}(2^{n-p}t-k)} dt \text{ ou } \hat{d}_{n-p,k} = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\Psi}_{n-p,k}} dt = \langle \tilde{\Psi}_{n-p,k} | f_n \rangle \quad \text{Eq. V-26}$$

Étant donné la dualité des ondelettes et fonctions d'échelles, et dans le cas d'une description de f sur un nombre infini d'espaces de détails, on peut écrire :

$$\text{soit } f(t) = \sum_{n \in \mathbf{Z}} \sum_{k \in \mathbf{Z}} \hat{d}_{n,k} \tilde{\Psi}_{n,k}(t) \text{ avec } \hat{d}_{n,k} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\Psi_{n,k}(t)} dt \quad \text{Eq. V-27}$$

$$\text{ou soit } f(t) = \sum_{n \in \mathbf{Z}} \sum_{k \in \mathbf{Z}} \tilde{d}_{n,k} \tilde{\Psi}(2^n t - k) \text{ avec } \tilde{d}_{n,k} = 2^n \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\Psi(2^n t - k)} dt \quad \text{Eq. V-28}$$

Cependant, si la série est tronquée et si l'on veut utiliser la description duale pour une ondelette non orthogonale, il faut utiliser \tilde{f}_n et non f_n car $V_n \neq \tilde{V}_n$

2.7.4. Filtres et transformée rapide

Les filtres constituent un ensemble de coefficients numériques possédant quelques propriétés particulières, qui permettent le calcul rapide des transformées en ondelettes directes ou inverses. Ils sont définis par des relations appelées relations à deux échelles (*refinement relation* ou *2-scale relation*). Ces relations traduisent les inclusions entre sous-espaces V_j (et W_j).

$\forall j \in \mathbf{Z}, V_j \subset V_{j+1}$, ce qui veut dire que toute fonction $\phi_{j,k}$ de V_j peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des fonctions $\phi_{j+1,k'}$ de V_{j+1} :

$$\forall j, k \in \mathbf{Z}, \forall t, \phi_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \phi_{j+1,2k+k'}(t) \quad \text{Eq. V-29}$$

Ce qui peut se simplifier dans l'espace réciproque en introduisant la transformée de Fourier de la séquence $\{p_k\}_{k \in \mathbf{Z}}$:

$$\hat{\phi}(\omega) = p\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\phi}\left(\frac{\omega}{2}\right) \text{ avec } p(\omega) = \sum_{k \in \mathbf{Z}} p_k e^{-i\omega k} \quad \text{Eq. V-30}$$

Démonstration : compte tenu de la linéarité de la transformée de Fourier, la relation $\forall j, k \in \mathbf{Z}, \forall t, \phi_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \phi_{j+1,2k+k'}(t)$ est équivalente à

$$\forall j, k \in \mathbb{Z}, \hat{\phi}_{j,k}(\omega) = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \hat{\phi}_{j+1, 2k+k'}(\omega), \text{ soit } \int \phi_{j,k}(t) e^{-i\omega t} dt = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \int \phi_{j+1, 2k+k'}(t) e^{-i\omega t} dt.$$

Or, $\phi_{j,k}(t) \equiv 2^{j/2} \phi(2^j t - k)$, ce qui donne :

$$\int 2^{j/2} \phi(2^j t - k) e^{-i\omega t} dt = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \int 2^{(j+1)/2} \phi(2^{j+1} t - (2k+k')) e^{-i\omega t} dt.$$

Par changement de variable $x = 2^j t - k$ et $y = 2^{j+1} t - (2k+k')$, on obtient

$$2^{-j/2} \int \phi(x) e^{-2^j i\omega(x+k)} dx = \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} 2^{-(j+1)/2} \int \phi(y) e^{-2^{-(j+1)} i\omega(y+2k+k')} dy,$$

$$\text{d'où : } \hat{\phi}\left(\frac{\omega}{2^j}\right) e^{-i(\omega/2^j)k} = \sum_{k'} p_{k'} e^{-i(\omega/2^{(j+1)})(2k+k')} \hat{\phi}\left(\frac{\omega}{2^{j+1}}\right), \text{ soit en posant } \omega' = \left(\frac{\omega}{2^j}\right),$$

$$\hat{\phi}(\omega') e^{-i\omega'k} = \hat{\phi}\left(\frac{\omega'}{2}\right) \sum_{k'} p_{k'} e^{-i(\omega'/2)(2k+k')}$$

$$\text{D'où finalement } \hat{\phi}(\omega') = \hat{\phi}\left(\frac{\omega'}{2}\right) p\left(\frac{\omega'}{2}\right).$$

On note qu'en posant $\omega = 0$ dans l'Eq. V-30, il vient $\sum p_k = 1$ puisque $\hat{\phi}(0) \neq 0$.

De même, $\forall j \in \mathbb{Z}, W_j \subset V_{j+1}$, ce qui veut dire que toute fonction $\psi_{j,k}$ de W_j peut s'exprimer comme une combinaison linéaire des fonctions $\phi_{j+1,k'}$ de V_{j+1} :

$$\forall j, k \in \mathbb{Z}, \forall t, \psi_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_{k'} q_{k'} \phi_{j+1, 2k+k'}(t) \quad \text{Eq. V-31}$$

Ce qui se simplifie également dans l'espace réciproque :

$$\hat{\psi}(\omega) = q\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\phi}\left(\frac{\omega}{2}\right) \text{ avec } q(\omega) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} q_k e^{-i\omega k} \quad \text{Eq. V-32}$$

On note qu'en posant $\omega = 0$ dans cette relation, on a $\sum q_k = 0$, puisque $\hat{\psi}(0) = 0$ et $\hat{\phi}(0) \neq 0$.

Maintenant, si l'on prend $j = k = 0$, on obtient une autre forme des relations de la double échelle, également couramment employée :

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \sqrt{2} \sum_{k'} p_{k'} \phi_{1,k'}(t) = 2 \sum_k p_k \phi(2t-k) \\ \psi(t) &= \sqrt{2} \sum_{k'} q_{k'} \phi_{1,k'}(t) = 2 \sum_k q_k \phi(2t-k) \end{aligned} \quad \text{Eq. V-33}$$

Les ondelettes biorthogonales sont définies par deux filtres, p et q , et leurs conjuguées par deux filtres duaux \tilde{p} et \tilde{q} , soit au total quatre filtres.

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}(t) = 2 \sum_k \tilde{p}_k \tilde{\varphi}(2t-k) \Rightarrow \hat{\tilde{\varphi}}(\omega) = \tilde{p}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\tilde{\varphi}}\left(\frac{\omega}{2}\right), \text{ avec } \tilde{p}(\omega) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{p}_k e^{-i\omega k}, \tilde{p}(0) = 1 \\ \tilde{\psi}(t) = 2 \sum_k \tilde{q}_k \tilde{\varphi}(2t-k) \Rightarrow \hat{\tilde{\psi}}(\omega) = \tilde{q}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\tilde{\varphi}}\left(\frac{\omega}{2}\right), \text{ avec } \tilde{q}(\omega) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{q}_k e^{-i\omega k}, \tilde{q}(0) = 0 \end{cases}$$

L'intérêt des filtres est de pouvoir réaliser une transformée en ondelettes sans devoir effectuer de calculs d'intégrales, mais simplement à l'aide des coefficients de p et q dans le cas orthogonal, et de p, q, \tilde{p} et \tilde{q} dans le cas biorthogonal. En effet, si on utilise les propriétés d'emboîtement des sous-espaces vectoriels :

$$\sum_k c_{j+1,k} \varphi(2^{j+1}t-k) = \sum_k c_{j,k} \varphi(2^j t-k) + \sum_k d_{j,k} \psi(2^j t-k) \quad \text{Eq. V-34}$$

$$\text{ou } \sum_k \hat{c}_{j+1,k} \Phi_{j+1,k}(t) = \sum_k \hat{c}_{j,k} \Phi_{j,k}(t) + \sum_k \hat{d}_{j,k} \Psi_{j,k}(t) \quad \text{Eq. V-35}$$

Les relations de la double échelle nous permettent alors de relier tous ces coefficients :

$$\begin{aligned} \sum_k c_{j+1,k} \varphi(2^{j+1}t-k) &= \sum_{\ell} c_{j,\ell} \sum_{k'} 2p_{k'} \varphi(2(2^j t-\ell)-k') + \sum_{\ell} d_{j,\ell} \sum_{k'} 2q_{k'} \varphi(2(2^j t-\ell)-k') \\ &= \sum_{\ell} 2 \sum_{k'} (p_{k'} c_{j,\ell} + q_{k'} d_{j,\ell}) \varphi(2^{j+1}t - (2\ell+k')) \\ &= \sum_k 2 \sum_{\ell} (p_{k-2\ell} c_{j,\ell} + q_{k-2\ell} d_{j,\ell}) \varphi(2^{j+1}t-k) \text{ avec } k = 2\ell + k' \end{aligned}$$

Par identification, on obtient la relation de reconstruction (IFWT - *Inverse Fast Wavelet Transform*) :

$$c_{j+1,k} = 2 \sum_{\ell} (p_{k-2\ell} c_{j,\ell} + q_{k-2\ell} d_{j,\ell}) \text{ ou } \hat{c}_{j+1,k} = \sqrt{2} \sum_{\ell} (p_{k-2\ell} \hat{c}_{j,\ell} + q_{k-2\ell} \hat{d}_{j,\ell}) \quad \text{Eq. V-36}$$

On note que les coefficients ne dépendent pas de j , on pourra donc utiliser les mêmes coefficients pour tous les niveaux de reconstruction.

Pour obtenir les coefficients $\hat{c}_{j,k}$ et $\hat{d}_{j,k}$ à partir des $\hat{c}_{j+1,k}$, on va se servir des filtres conjugués :

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_{\ell} \tilde{p}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t) \\ \tilde{\psi}_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_{\ell} \tilde{q}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t) \end{cases}$$

donc :

$$\begin{aligned}
\hat{c}_{j,k} &= \langle \tilde{\varphi}_{j,k} | f_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\varphi}_{j,k}(t)} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{p}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} dt \\
&= \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{p}_{\ell}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} dt = \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{p}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell} \\
\hat{d}_{j,k} &= \langle \tilde{\psi}_{j,k} | f_n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\psi}_{j,k}(t)} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{q}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} dt \\
&= \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{q}_{\ell}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_n(t) \overline{\tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} dt = \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{q}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell}
\end{aligned}$$

On obtient donc par identification les relations de décomposition (FWT - *Fast Wavelet Transform*) :

$$\begin{aligned}
c_{j,k} &= 2 \sum_{\ell} \overline{\tilde{p}_{\ell}} c_{j+1,2k+\ell} \quad \text{et} \quad d_{j,k} = 2 \sum_{\ell} \overline{\tilde{q}_{\ell}} c_{j+1,2k+\ell} \\
\text{ou } \hat{c}_{j,k} &= \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{p}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell} \quad \text{et} \quad \hat{d}_{j,k} = \sqrt{2} \sum_{\ell} \overline{\tilde{q}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell}
\end{aligned} \tag{Eq. V-37}$$

Dans la littérature, pour simplifier les calculs, de nombreux auteurs utilisent des coefficients de filtre appelés h et g , identiques aux filtres p et q à un coefficient numérique près : $\{h_k\} = \{\sqrt{2}p_k\}$ et $\{g_k\} = \{\sqrt{2}q_k\}$ (cf. S. Goedecker [195] par exemple). On en déduit alors $\sum_{k=-\infty}^{+\infty} h_k = \sqrt{2}$ et $\sum_{k=-\infty}^{+\infty} g_k = 0$ et les relations

$$\forall j, k \in \mathbb{Z}, \forall t, \varphi_{j,k}(t) = \sum_{k'} h_{k'} \varphi_{j+1,2k+k'}(t) \tag{Eq. V-38}$$

$$\forall j, k \in \mathbb{Z}, \forall t, \psi_{j,k}(t) = \sum_{k'} g_{k'} \varphi_{j+1,2k+k'}(t) \tag{Eq. V-39}$$

Dans le cas des bases d'ondelettes biorthogonales, on peut de même définir les filtres duaux \tilde{h} et \tilde{g} :

$$\begin{cases}
\tilde{\varphi}_{j,k}(t) = \sum_{\ell} \tilde{h}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t) \Rightarrow \hat{\tilde{\varphi}}(\omega) = \tilde{h}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\varphi}\left(\frac{\omega}{2}\right), \text{ avec } \tilde{h}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{h}_k e^{-i\omega k} \\
\tilde{\psi}_{j,k}(t) = \sum_{\ell} \tilde{g}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t) \Rightarrow \hat{\tilde{\psi}}(\omega) = \tilde{g}\left(\frac{\omega}{2}\right) \hat{\varphi}\left(\frac{\omega}{2}\right), \text{ avec } \tilde{g}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \tilde{g}_k e^{-i\omega k}
\end{cases}$$

Ce qui donne pour $j = k = 0$:

$$\begin{cases} \tilde{\varphi}(t) = \sqrt{2} \sum_{\ell} \tilde{h}_{\ell} \tilde{\varphi}(2t-\ell) \\ \tilde{\psi}(t) = \sqrt{2} \sum_{\ell} \tilde{g}_{\ell} \tilde{\varphi}(2t-\ell) \end{cases}$$

Les relations de décomposition et de reconstruction s'écrivent donc :

$$\hat{c}_{j,k} = \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell} \quad \text{et} \quad \hat{d}_{j,k} = \sum_{\ell} \overline{\tilde{g}_{\ell}} \hat{c}_{j+1,2k+\ell} \quad \text{Eq. V-40}$$

$$\hat{c}_{j+1,k} = \sum_{\ell} (h_{k-2\ell} \hat{c}_{j,\ell} + g_{k-2\ell} \hat{d}_{j,\ell}) \quad \text{Eq. V-41}$$

D'autre part, tous ces filtres obéissent à des relations d'orthogonalité qui découlent du caractère bi-orthogonal de deux ondelettes conjuguées :

$$\begin{cases} \delta_{i,j} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} \tilde{h}_{\ell-2k'} = \delta_{i,j} \delta_{k,k'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{i,k}(t)} \varphi_{j,k'}(t) dt \\ \delta_{i,j} \sum_{\ell} \overline{\tilde{g}_{\ell-2k}} \tilde{g}_{\ell-2k'} = \delta_{i,j} \delta_{k,k'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\psi}_{i,k}(t)} \psi_{j,k'}(t) dt \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \delta_{i,j} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} \tilde{g}_{\ell-2k'} = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{i,k}(t)} \psi_{j,k'}(t) dt \\ \delta_{i,j} \sum_{\ell} \overline{\tilde{g}_{\ell-2k}} \tilde{h}_{\ell-2k'} = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\psi}_{i,k}(t)} \varphi_{j,k'}(t) dt \end{cases}$$

Démonstration :

Rappel : deux ondelettes duales sont biorthogonales si et seulement si $\forall j \in \mathbb{Z}$, $\tilde{V}_j \perp W_j$ et $V_j \perp \tilde{W}_j$, c'est-à-dire $\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}$, $\langle \tilde{\varphi}_{j,k} | \psi_{j',k'} \rangle = \langle \varphi_{j,k} | \tilde{\psi}_{j',k'} \rangle = 0$, en plus de $\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}$, $\langle \tilde{\varphi}_{j,k} | \varphi_{j',k'} \rangle = \langle \psi_{j,k} | \tilde{\psi}_{j',k'} \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{k,k'}$.

Démontrons tout d'abord que $\forall j, j', k, k' \in \mathbb{Z}$, $\langle \tilde{\varphi}_{j,k} | \psi_{j',k'} \rangle = \delta_{i,j} \sum_{\ell} \overline{\tilde{g}_{\ell-2k}} \tilde{h}_{\ell-2k'} = 0$:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\varphi}_{j,k} | \psi_{j',k'} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{j,k}(t)} \psi_{j',k'}(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\sum_{\ell} \tilde{h}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} \sum_{\ell'} g_{\ell'} \tilde{\varphi}_{j'+1,2k'+\ell'}(t) dt \\ &= \sum_{\ell, \ell'} \overline{\tilde{h}_{\ell}} g_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} \tilde{\varphi}_{j'+1,2k'+\ell'}(t) dt = \sum_{\ell, \ell'} \overline{\tilde{h}_{\ell}} g_{\ell'} \delta_{j,j'} \delta_{2k+\ell, 2k'+\ell'} \\ &= \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell}} g_{\ell+2k-2k'} = \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} g_{\ell-2k'} = \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} \tilde{g}_{\ell-2k'} \end{aligned}$$

et de même :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\varphi}_{j,k} | \varphi_{j',k'} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{j,k}(t)} \varphi_{j',k'}(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\sum_{\ell} \tilde{h}_{\ell} \tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} \sum_{\ell'} h_{\ell'} \tilde{\varphi}_{j'+1,2k'+\ell'}(t) dt \\ &= \sum_{\ell, \ell'} \overline{\tilde{h}_{\ell}} h_{\ell'} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\tilde{\varphi}_{j+1,2k+\ell}(t)} \tilde{\varphi}_{j'+1,2k'+\ell'}(t) dt = \sum_{\ell, \ell'} \overline{\tilde{h}_{\ell}} h_{\ell'} \delta_{j,j'} \delta_{2k+\ell, 2k'+\ell'} \\ &= \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell}} h_{\ell+2k-2k'} = \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} h_{\ell-2k'} = \delta_{j,j'} \sum_{\ell} \overline{\tilde{h}_{\ell-2k}} \tilde{h}_{\ell-2k'} \end{aligned}$$

Corollaire :

On en déduit que pour les ondelettes orthogonales, on a $\sum_{\ell} \overline{h_{\ell-2k}} h_{\ell-2k'} = \delta_{k,k'}$ et $\sum_{\ell} \overline{g_{\ell-2k}} g_{\ell-2k'} = \delta_{k,k'}$, soit en particulier $\sum_{\ell} |h_{\ell-2k}|^2 = \sum_m |h_m|^2 = 1$ et $\sum_{\ell} |g_{\ell-2k}|^2 = \sum_m |g_m|^2 = 1$. Les filtres h et g sont donc nécessairement normés à 1 pour les ondelettes orthogonales (donc les filtres p et q à $1/\sqrt{2}$).

Ces propriétés (ainsi que $\sum_k h_k = 1$ et $\sum_k g_k = 0$) permettent donc de renormaliser, au besoin, les filtres que l'on peut trouver dans la littérature, pour être sûr qu'ils correspondent bien aux nôtres.

Chapitre 3 Application de la transformée en ondelettes pour la résolution d'une équation de Lippmann-Schwinger

3.1. Introduction

La matrice décrivant le système ne peut être de dimension quelconque. De plus, l'algorithme classique de DWT ne fonctionne qu'avec des puissances de deux, ou au mieux, pour une décomposition sur un seul niveau, avec des tailles paires. Cependant, les matrices caractérisant les interactions dipolaires ont des dimensions multiples de 3 (trois coordonnées x , y et z), ce qui pose problème pour l'analyse multi-résolutions où la décomposition successive en sous-espaces vectoriels dont la résolution est divisée par deux à chaque itération nécessite d'avoir un échantillonnage de départ en puissance de deux. En effet, nous avons vu dans le § 2.7.3 que la fonction $f_n(t)$, constituant l'ensemble de base pour l'analyse multi-résolutions, est exprimée dans l'espace d'approximation avec la plus grande résolution possible, au niveau que nous appellerons j_{max} . Dans notre cas, les lignes et colonnes de la matrice possèdent déjà leur propre discrétisation qui dépend de la taille du système ($3 \times$ nombre d'atomes), pour représenter chaque ligne et chaque colonne avec le plus de précision dans l'espace d'approximation de départ, il convient de faire coïncider le nombre d'éléments du vecteur avec le nombre de points que comporte l'espace vectoriel de $V_{j_{max}}$. Y. Li, actuellement en troisième année de thèse en codirection entre l'observatoire de Pékin et le Xi'an Electronic Science and Technology University (Chine), a développé une solution à ce problème qui consiste à partitionner la matrice en sous-blocs dont la taille est une puissance de deux. Les blocs en $2^{im} \times 2^{jn}$ dont la taille est au moins égale à la taille des filtres sont transformés complètement, tandis que les blocs en $2^{im} \times N_{res}$ ou $M_{res} \times 2^{jn}$, où N_{res} et M_{res} ne sont pas une puissance de deux ou bien sont de taille plus petite que les filtres, ne sont transformés que selon les lignes ou les colonnes respectivement. Seul le plus petit bloc de taille $M_{res} \times N_{res}$ n'est pas transformé. Le même travail est réalisé dans le membre de droite de l'équation matricielle, la Fig. V-1 illustre cette méthode pour une matrice et son second membre. Cette méthode a déjà été utilisée avec succès [190] et devrait prochainement faire l'objet de publications par Y. Li *et al.*,^{3,4}.

Cependant, le code de Y. Li n'étant adapté que pour les ondelettes orthogonales, nous avons dû construire notre code, basé sur le même principe de partition de la matrice, mais permettant de réaliser la transformée en ondelettes biorthogonales. Ces dernières sont en effet *a priori* plus adaptées pour la représentation de notre problème, étant donné

³ Y. Li, Y. Yan, G. Song. Fast wavelet transforms with binary partition techniques (soumis).

⁴ Y. Li, Y. Yan, G. Song. Fast resolution of boundary integral equations of solar free-free magnetic fields (en préparation).

leur plus grande capacité à compresser les données. Nous avons donc utilisé des ondelettes d'interpolation (de *spline*) en faisant varier l'ordre (de l'ordre 4 à l'ordre 10).

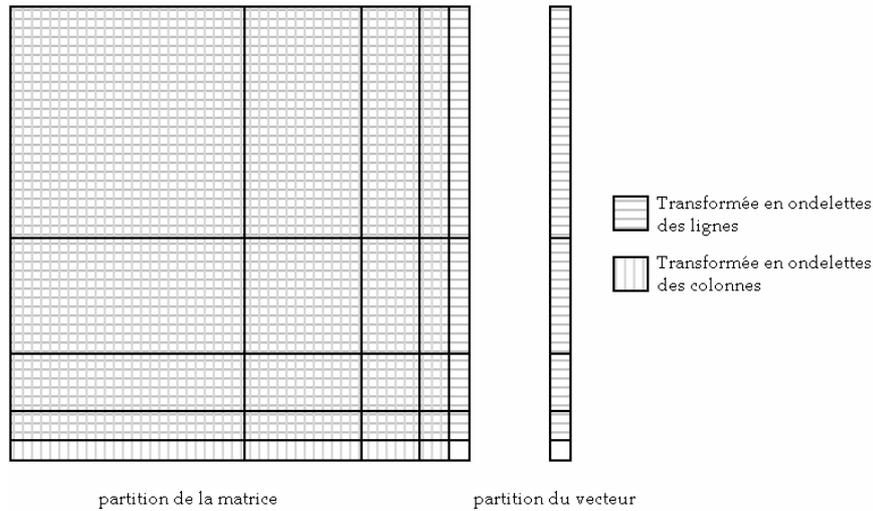


Fig. V-1 Principe de la partition de la matrice et du second membre de l'équation selon Y. Li. Toutes les colonnes ou les lignes d'une taille égale à une puissance de 2 supérieure à la taille du filtre sont transformées en ondelettes. Seul le bloc dont les deux dimensions ne répondent pas à ce critère (en blanc) n'est pas du tout transformé. D'autres blocs (rayures verticales ou horizontales) ne subissent qu'une transformation partielle selon les lignes ou selon les colonnes.

Dans un bloc matriciel B de dimensions $2^m \times 2^n$, les lignes du bloc matriciel, comportant 2^n éléments, subiront une décomposition de j_n à j_n-1 : $V_{j_n} = V_{j_n-1} + W_{j_n-1}$, et les colonnes du bloc, comportant 2^m éléments, subiront une décomposition de i_m à i_m-1 : $V_{i_m} = V_{i_m-1} + W_{i_m-1}$. Pour cela, nous avons adapté l'algorithme de DWT d'un vecteur de taille égale à une puissance de deux, proposé par S. Goedecker en solution à l'exercice n°5 de son livre [195]. Il est en effet important de bien prendre garde au fait que ce ne seront pas les mêmes filtres qui seront utilisés pour les lignes et les colonnes.

Ainsi, pour une colonne du bloc matriciel B , $\{B_{ij}\}_{i=1..2^m, j}$, constituant pour nous l'échantillonnage de départ, les coefficients d'approximation et de détails s'écrivent, après une seule décomposition :

$$\text{WT}[\{B_{ij}\}_{i=1..2^m, j}] = \left\{ \hat{c}_{i_m-1, i} = \sum_{k=-r}^r \tilde{h}_k \hat{c}_{i_m, 2i+k} \quad \text{et} \quad \hat{d}_{i_m-1, i} = \sum_{k=-r}^r \tilde{g}_k \hat{c}_{i_m, 2i+k} \right\}_{i=1..2^m, j} \quad \text{Eq. V-42}$$

Remarque : Les coefficients des filtres d'ondelettes d'interpolation sont réels et on a donc enlevé les barres de conjugaison complexe.

Si on considère maintenant une ligne du bloc matriciel B , $\{B_{ij}\}_{i,j=1..2^m}$, constituant pour nous l'échantillonnage de départ, alors les coefficients d'approximation et de détails s'écrivent, après une seule décomposition :

$$\text{WT}[\{B_{ij}\}_{i,j=1..2^m}] = \left\{ \hat{c}_{jn-1,j} = \sum_{k=-r}^r h_k \hat{c}_{jn,2j+k}, \hat{d}_{jn-1,j} = \sum_{k=-r}^r g_k \hat{c}_{jn,2j+k} \right\}_{i,j=1..2^m} \quad \text{Eq. V-43}$$

Pour la reconstruction, on a les relations pour les colonnes :

$$\text{WT}^{-1}[\text{WT}[\{B_{ij}\}_{i=1..2^{im},j}]] = \left\{ \begin{aligned} \hat{c}_{im,2i} &= \sum_{k=-r/2}^{r/2} (h_{2k} \hat{c}_{im-1,i-k} + g_{2k} \hat{d}_{im-1,i-k}), i=1..2^{im/2}, j ; \\ \hat{c}_{im,2i+1} &= \sum_{k=-r/2}^{r/2} (h_{2k+1} \hat{c}_{im-1,i-k} + g_{2k+1} \hat{d}_{im-1,i-k}), i=1..2^{im/2-1}, j \end{aligned} \right\} \quad \text{Eq. V-44}$$

et pour les lignes

$$\text{WT}^{-1}[\text{WT}[\{B_{ij}\}_{i,j=1..2^m}]] = \left\{ \begin{aligned} \hat{c}_{jn,2j} &= \sum_{k=-r/2}^{r/2} (\tilde{h}_{2k} \hat{c}_{jn-1,j-k} + \tilde{g}_{2k} \hat{d}_{jn-1,j-k}), i, j=1..2^{m/2} ; \\ \hat{c}_{jn,2j+1} &= \sum_{k=-r/2}^{r/2} (\tilde{h}_{2k+1} \hat{c}_{jn-1,j-k} + \tilde{g}_{2k+1} \hat{d}_{jn-1,j-k}), i, j=1..2^{m/2-1} \end{aligned} \right\} \quad \text{Eq. V-45}$$

Ces relations peuvent se mettre sous la forme de produits matriciels :

$$\begin{aligned} \text{WT}[B] &= \tilde{W}B W^t \\ \text{WT}^{-1}[B] &= W^t \tilde{W} B \end{aligned} \quad \text{Eq. V-46}$$

Où W et \tilde{W} sont deux matrices contenant les coefficients de filtres telles que $\tilde{W}W^t = \mathbb{I}$. La matrice \tilde{W} permet de transformer les lignes de B , tandis que sa matrice duale transposée permet de transformer les colonnes de B . Les schémas des produits matriciels sont représentés dans la figure ci-dessous. L'écriture des coefficients de filtres sous forme matricielle est directement inspirée des *Numerical Recipes* [196]

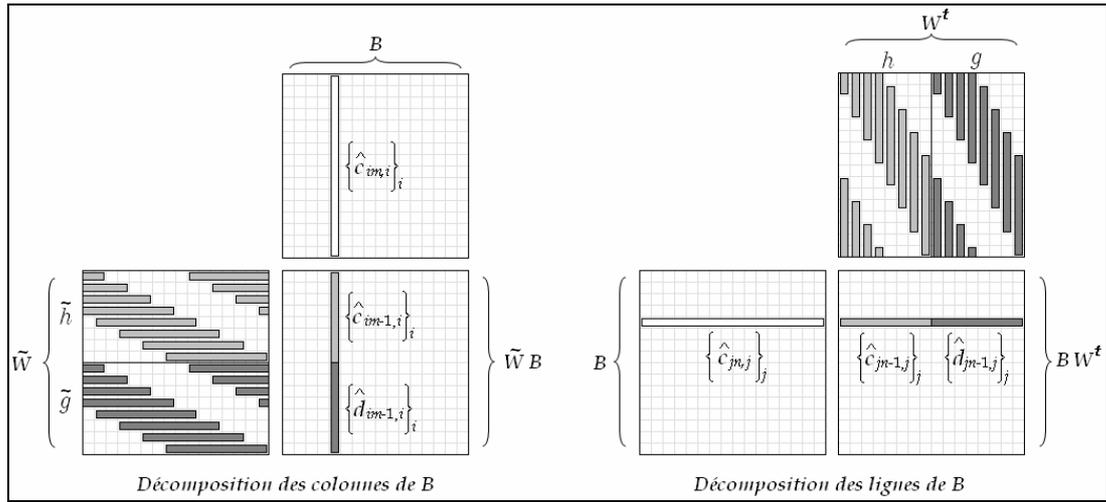


Fig. V-2 Schémas matriciels de la décomposition des colonnes (à gauche) et des lignes (à droite) du bloc B.

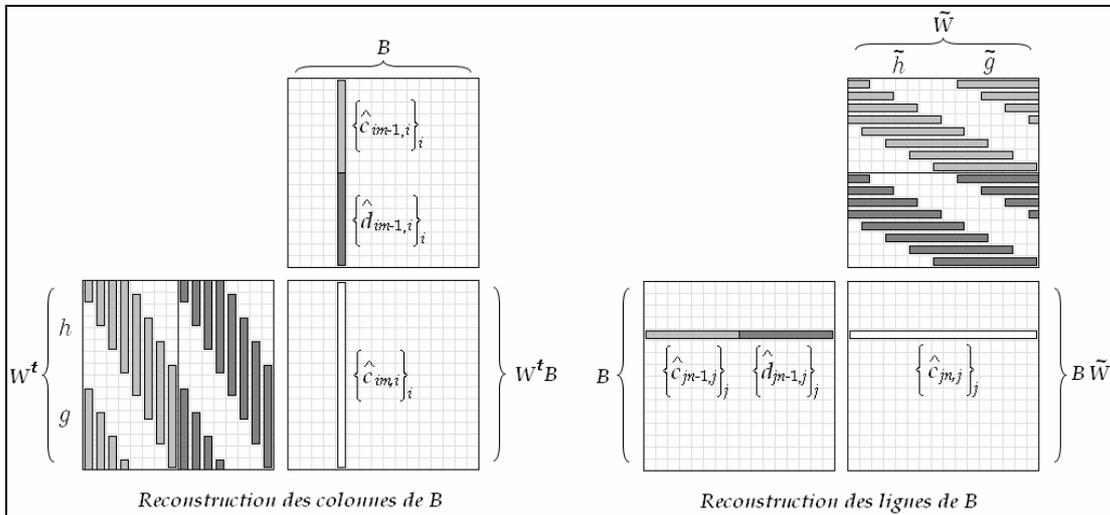


Fig. V-3 Schémas matriciels de la reconstruction des colonnes (à gauche) et des lignes (à droite) du bloc B.

La décomposition et la reconstruction ont été périodisées sur la ligne ou la colonne, ce que montrent les schémas des matrices W et \tilde{W} .

Pour un vecteur colonne C ou ligne L , c'est le même principe appliqué uniquement sur la colonne ($\tilde{W}C$ pour la décomposition et $W^t C$ pour la reconstruction) ou sur la ligne (LW^t pour la décomposition et $C\tilde{W}$ pour la reconstruction).

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour caractériser l'amélioration apportée par les ondelettes. Nous avons choisi de nous restreindre à accélérer la résolution matricielle par des algorithmes de résolution directe de systèmes à matrices creuses (bibliothèque CXML). Cependant, il est aussi possible de restreindre la taille mémoire occupée par la matrice en ne calculant que les coefficients dont on sait par

avance que leur transformée en ondelettes sera supérieure à un seuil prédéfini. Dans notre cas, ce serait relativement simple étant donné la géométrie du système qui veut que la valeur des coefficients de la matrice à inverser varie en $1/r^3$, r étant la distance entre deux atomes de carbone donnés. Cependant, le calcul de ces coefficients n'est pas ce qui consomme le plus de temps, et la gestion d'une matrice que l'on a vidée de la plupart de ses coefficients n'est pas aisée pour réaliser la transformée en ondelettes. C'est pourquoi nous nous sommes surtout intéressé à la réduction du temps de résolution du système, après transformée en ondelettes et seuillage de la matrice, car les routines existent déjà dans les bibliothèques fortran.

Nous avons réalisé une étude de l'influence de l'ordre de l'ondelette d'interpolation, de la taille du système et du seuillage, sur le temps de calcul (transformée en ondelette et résolution) et la précision des résultats. Pour cela, nous avons calculé les erreurs relatives des polarisabilités axiale et transverse d'un nanotube de carbone, obtenues par résolution avec un algorithme de matrice creuse après transformée en ondelettes, par rapport aux mêmes polarisabilités issues de la résolution d'un système de matrice pleine.

Dans un premier temps, nous n'avons réalisé qu'un seul niveau de décomposition (c'est-à-dire d'un V_j dans V_{j-1} et W_{j-1} , mais pas dans W_{j-2}), puis nous avons ensuite considéré le cas où chaque bloc est décomposé entièrement. C'est-à-dire que chaque bloc est décomposé jusqu'à ce que la taille du bloc de l'approximation la plus grossière soit une puissance de deux juste supérieure ou égale à la taille du filtre. Les résultats seront comparés avec le cas de la décomposition sur un seul niveau.

3.2. Algorithme de résolution de matrice épars

La matrice de départ est réelle et symétrique par définition, avec des 1 sur la diagonale. La transformée en ondelettes par blocs conserve la symétrie de la matrice. Les algorithmes de la bibliothèque CXML (cf. le guide de référence [197] pour plus de détails) sont donc tout à fait adaptés pour le conditionnement et la résolution de ce type de matrice. Il existe deux types de résolution possibles, soit itérative (la solution est approchée jusqu'à une précision donnée par itérations successives), soit directe (la solution est calculée en une seule fois après diverses optimisations). Le temps de convergence de la méthode itérative dépend beaucoup du conditionnement de la matrice de départ et, bien que pouvant être très efficace dans certains cas, son évaluation préalable est impossible dans le cas général. Nous utiliserons donc la méthode directe, que nous allons décrire dans les lignes qui vont suivre.

Dans le cas général, si l'on considère un système à résoudre de type $Ax = b$, la résolution de ce système commence par sa factorisation LU , où L est une matrice triangulaire inférieure et U une matrice triangulaire supérieure. L'algorithme de résolution est d'autant plus efficace que les deux matrices L et U comportent beaucoup d'éléments nuls. Cette condition est atteinte en recherchant une matrice de permutations P telle que la factorisation LU de la matrice $B = PAP^t$ possède un maximum d'éléments nuls. Ainsi, le système à résoudre s'écrit de façon équivalente $LU(Px) = Pb$. La résolution s'effectue donc en trois étapes :

- résoudre $Ly = Pb$, avec $y = U(Px)$
- résoudre $Uz = y$, avec $z = Px$
- calculer $x = P^t z$ le vecteur solution.

La compression s'opère lors du stockage de la matrice A . Plus cette dernière comporte d'éléments nuls, plus le stockage sera économe en place mémoire. Supposons que la matrice $A_{N \times N}$ comporte N_r éléments non nuls. Trois vecteurs sont nécessaires pour décrire entièrement la matrice :

- Un vecteur $value(N_r)$, contenant les coefficients non nuls de la matrice parcourue de gauche à droite et ligne par ligne.
- Un vecteur $columns(N_r)$, contenant le numéro de la colonne correspondant à chaque coefficient non nul de la matrice parcourue de gauche à droite et ligne par ligne.
- Un vecteur $rowIndex(N+1)$, donnant le numéro d'ordre du premier coefficient non nul de chaque ligne de la matrice. Si par exemple la deuxième ligne de la matrice A commence par le cinquième coefficient non nul rencontré (toujours de gauche à droite et ligne par ligne), alors $rowIndex(2) = 5$. Le dernier élément du vecteur contient le nombre d'éléments non nuls de la matrice A additionné de 1 : $N_r + 1$. Ce vecteur permet de connaître le nombre d'éléments nuls que contient chaque ligne de la matrice.

On notera également que la diagonale de la matrice est toujours stockée en entier, même si elle comporte des éléments nuls.

L'algorithme DSS (*Direct Sparse Solver*) est donc bâti selon le schéma général suivant :

- Initialisation des données nécessaires à la résolution (`dss_create`)
- Définition de la position des éléments non nuls de la matrice (`dss_define_structure`)
- Calcul de la matrice de permutation P optimale (`dss_reorder`)

- Résolution du système selon les trois étapes définies plus haut (`dss_factor_real` ou `dss_factor_complex`)
- Libération de la mémoire allouée par les besoins de la résolution (`dss_delete`)

Par la suite, nous allons donc comparer cet algorithme de résolution avec l'algorithme classique de matrices denses (`DGESV` de Lapack), avec transformée en ondelettes de la matrice, puis sans transformée en ondelettes, de manière à estimer le gain de temps apporté par la résolution de matrice creuse d'une part, et éventuellement l'amélioration apportée par la transformée en ondelettes d'autre part.

3.3. Approche préliminaire de l'utilisation de la transformée en ondelettes

Dans l'évaluation des temps de calculs, nous avons distingué le temps de résolution du système matriciel par la routine `DGESV.f` (Lapack) dans le cas de la matrice pleine, ou par la routine `CXML_sparse_solver_Real.f90` (CXML) dans le cas de la résolution de matrice éparsée, de celui comprenant la transformée en ondelette directe de la matrice et du second membre, et la transformée inverse du résultat. Le temps de transformée en ondelettes de la matrice est bien plus long que celui des vecteurs, mais reste petit par rapport au temps de la résolution du système matriciel creux.

Dans le cas de la résolution de la matrice pleine par la méthode classique, la durée de l'inversion est proportionnelle à N^3 , où N est la taille du système (cf. Fig. V-4).

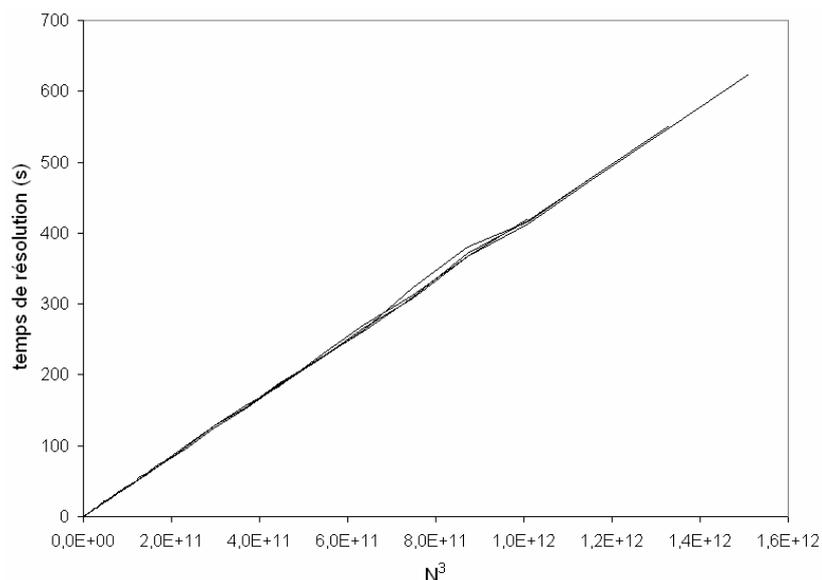


Fig. V-4 Variation du temps de résolution de la matrice pleine en fonction de sa taille au cube, montrant une linéarité correcte. Les différentes courbes ont été obtenues à des moments différents sur la même station de travail, montrant la stabilité de cette dernière.

La difficulté rencontrée avec les routines de comptage du temps de calcul est qu'elles ne tiennent pas compte du taux d'occupation du processeur. Si ce dernier est particulièrement sollicité, le temps d'exécution s'allongera sans rapport avec la durée propre des calculs. Les calculs ont donc été réalisés en s'assurant que le code de calcul avait la totalité du temps d'un processeur. Ce premier graphe met en évidence une très bonne stabilité du processeur au cours de différents moments d'exécution. Cette courbe sera réalisée en parallèle avant chaque calcul de transformée en ondelettes car les conditions étant toujours les mêmes, la superposition des courbes implique une bonne gestion du quadriprocesseur, sans surcharge de la mémoire disponible. Cette procédure permet également de vérifier le bon comptage du temps de calcul et de disposer d'une référence.

Dans le cas de la transformée en ondelettes de la matrice, la durée de la résolution est également liée au seuillage réalisé après transformation. Le seuillage de la matrice consiste, après transformée en ondelettes, à poser à zéro tous les éléments de matrice inférieurs à un seuil prédéfini δ :

$$A_{ij} \leq \delta \Rightarrow A_{ij} = 0 \quad \text{Eq. V-47}$$

D'après la construction du système matriciel à résoudre, la diagonale ne comprend que des 1, et plus un élément sera placé loin de la diagonale, plus sa valeur sera faible. En effet, les atomes des nanotubes sont décrits par des coordonnées dont la première commence à une extrémité du tube et la dernière se situe à l'autre bout du tube. Comme le tenseur d'action entre deux atomes décroît avec l'inverse du cube de la distance qui les sépare, plus les atomes sont éloignés, plus la décroissance est rapide. Ce qui signifie que la majeure partie de l'information est contenue dans les quelques lignes entourant la diagonale de 1. Étant donné l'ordonnancement des indices qui décrivent les atomes dans les tubes (par anneaux d'atomes successifs), les coefficients matriciels présentent une périodicité dont la période minimale est égale au nombre d'atomes constituant un anneau du nanotube (soit n pour un nanotube zig-zag $(n,0)$). En effet, deux atomes décrivant deux anneaux différents du tube se retrouvent à une distance minimale entre eux lorsque la différence de leurs indices équivaut à un multiple entier du nombre d'atomes dans un anneau. Cette périodicité est légèrement observée dans la matrice de la Fig. V-5.

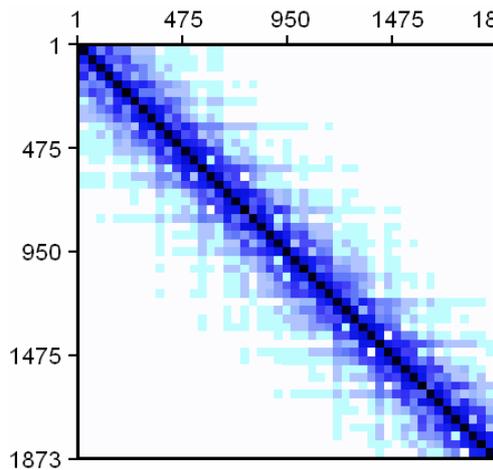


Fig. V-5 Représentation graphique des valeurs des composantes de la matrice décrivant les interactions dipolaires dans un nanotube (17,0) de 624 atomes. Les éléments que l'on distingue vers la diagonale sont tous compris entre 1 et 10^{-3} , le reste de la matrice (en blanc) est inférieur à 10^{-4} .

La Fig. V-6 montre une comparaison entre la durée de la résolution classique (en trait plein) et la durée de la résolution de matrice creuse obtenue après transformée en ondelettes (symboles noirs). Le temps de calcul est d'abord désavantageux pour les plus petites tailles de matrice car le seuillage n'est pas encore efficace et le réarrangement de la matrice creuse prend du temps. Cependant, au dessus d'une certaine taille de matrice, la résolution de matrice creuse devient plus efficace et cela même avec un faible seuillage ($\delta = 5 \cdot 10^{-6}$). Dans le graphe de droite il a été tenu compte du temps de transformation directe et inverse en ondelettes de la matrice, du second membre, et du résultat, mais ce temps de calcul reste relativement faible par rapport à la durée de résolution du système creux, il ne dépasse pas la minute pour une matrice 8000×8000 à transformer alors que le temps de résolution dépasse déjà plusieurs minutes (de une à trois minutes environ selon le seuillage utilisé). Bien sûr, plus le seuillage augmente, plus la précision de la représentation diminue, c'est ce que nous allons voir plus en détail par la suite. Dans le cas que nous avons étudié ici, la perte de précision sur la polarisabilité axiale du nanotube peut aller jusqu'à 16 % de sa valeur exacte pour le système de plus grande taille et le seuillage le plus haut.

Le graphe de droite de la Fig. V-6 montre un changement de comportement du temps de transformée en ondelettes, à partir d'une certaine taille de matrice, qui est peut-être dû à une saturation de la mémoire de cache du processeur. L'étude de la durée de transformée en ondelettes pour des matrices dont N est supérieur à 8115 n'est donc pas pertinente, en l'absence de toute utilisation de technique de gestion optimisée de la mémoire cache.

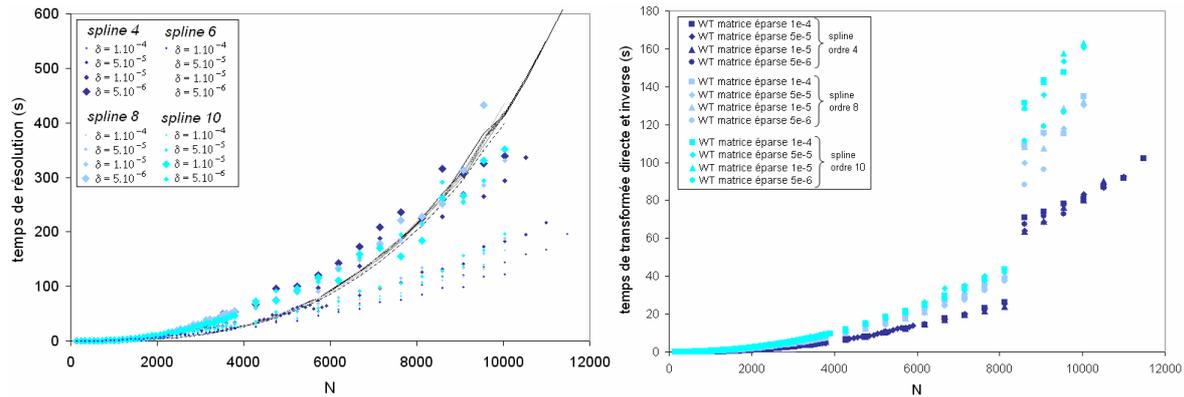


Fig. V-6 Représentation des temps d'inversion de la matrice en fonction de sa taille. Les courbes en trait plein caractérisent la résolution d'une matrice pleine tandis que les symboles noirs représentent les temps de résolution de la matrice creuse obtenue après transformée en ondelettes. La taille des symboles caractérise la valeur du seuillage réalisé. A gauche, seul le temps de résolution de la matrice est considéré, à droite, temps total de transformation en ondelettes directe et inverse.

Cette première application d'un niveau de transformée en ondelettes dans notre modèle d'interactions dipolaires nous a permis d'en saisir l'utilité pour les systèmes matriciels de taille importante, mais son inefficacité pour des tailles de matrice inférieures à environ 4000×4000 à 9000×9000 suivant l'ondelette et le seuillage utilisé. Par la suite, nous allons étudier l'impact du type d'ondelette sur le temps de calcul d'une part, et sur la précision des calculs d'autre part, ce qui permettra d'effectuer une comparaison objective et de juger de l'efficacité éventuelle de la transformée en ondelettes.

3.4. Influence du type d'ondelette utilisé

Il existe une infinité d'ondelettes différentes, chacune avec des spécificités particulières, qui induisent des avantages et des inconvénients suivant le système à résoudre. Nous savons que plus une ondelette possède de moments nuls, plus le système matriciel transformé aura des chances d'être creux. Les ondelettes d'interpolation, qui forment une base biorthogonale de W_j , possèdent la plus grande régularité de toutes les ondelettes à support borné de même degré. Ce sont donc *a priori* les ondelettes les plus adaptées pour creuser les systèmes matriciels et accélérer les temps d'inversion, tout en conservant une précision maximale sur le résultat. Dans ce paragraphe, nous allons dans un premier temps réaliser une étude comparative des ondelettes d'interpolation de différents degrés, tant en durée de transformation qu'en gain de précision ou en compression de données matricielles.

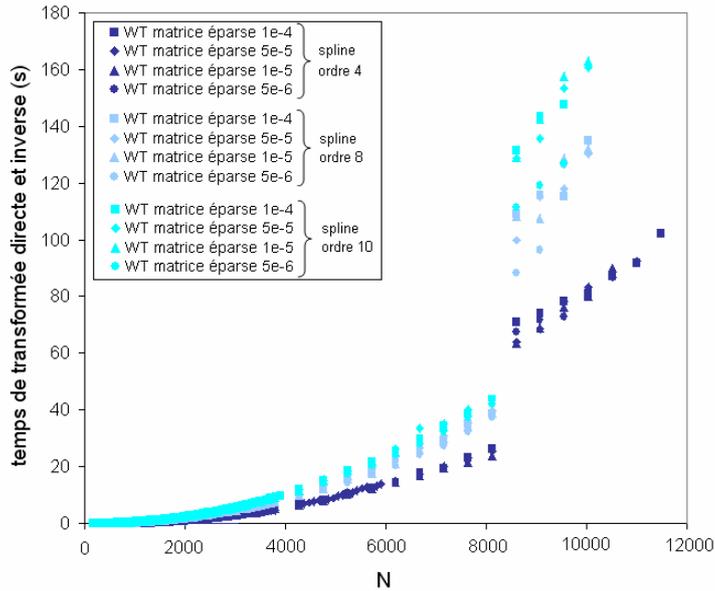


Fig. V-7 Étude du temps cumulé de transformée en ondelette directe de la matrice et du second membre, et du temps de transformée inverse du vecteur solution. Les différents symboles d'une même couleur représentent des calculs réalisés avec un seuillage différent de la matrice. Le seuillage n'a théoriquement aucune incidence sur le temps de transformation mais indique encore la reproductibilité du degré d'utilisation du processeur.

Comme on peut le constater dans la Fig. V-7, l'ordre de l'ondelette n'a que peu d'incidence sur le temps de transformation, qui reste lui-même relativement faible comparé au temps de résolution du système. Ce critère n'est donc pas décisif pour le choix de l'ondelette appropriée.

Si l'on se réfère uniquement au temps de calcul, l'ondelette d'interpolation dont l'ordre est le plus bas permet d'optimiser au mieux ce temps de calcul, mais ne garantit pas les matrices les plus creuses. Nous allons donc étudier l'impact de la régularité (l'ordre) de l'ondelette sur les propriétés de la matrice transformée. Pour cela, nous allons calculer le taux de compression défini comme étant le pourcentage de coefficients de la matrice dont la valeur est en dessous d'un seuil δ après transformation en ondelettes.

Selon l'ondelette utilisée et la valeur du seuillage réalisé, l'erreur relative peut être particulièrement importante sur la composante axiale du tenseur de polarisabilité moléculaire du nanotube (jusqu'à 16%), alors qu'elle demeure très faible sur la composante transverse (moins de 1%, sauf jusqu'à 5% ponctuellement). Cela signifie qu'il ne faut que très peu de coefficients matriciels pour calculer avec une assez bonne précision la polarisabilité transverse des nanotubes de carbone (cf. Fig. V-8). Nous allons donc surtout nous intéresser à la précision sur la composante axiale de polarisabilité car c'est cette dernière qui détermine bon nombre de propriétés intéressantes des nanotubes de carbone, et surtout qui majore l'imprécision sur la polarisabilité moléculaire.

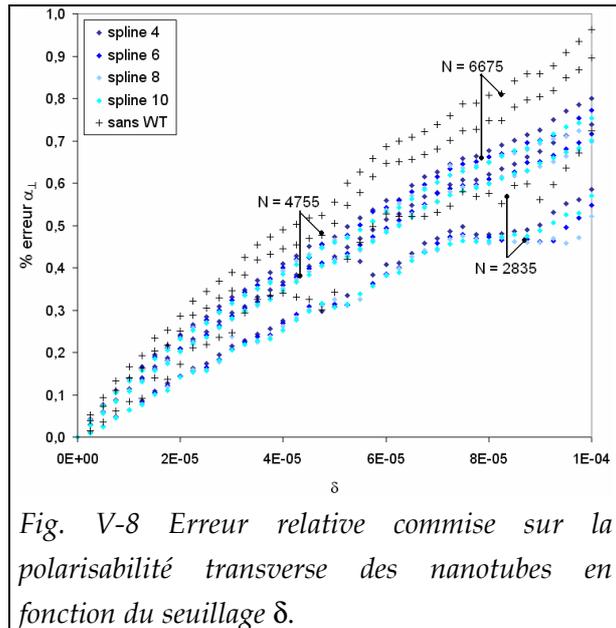


Fig. V-8 Erreur relative commise sur la polarisabilité transverse des nanotubes en fonction du seuillage δ .

Dans un premier temps, nous allons tenter de caractériser le taux de compression des données réalisé par la transformée en ondelettes, en étudiant le nombre de coefficients nuls de la matrice, après seuillage, en fonction du seuil. Les courbes correspondantes sont présentées dans la Fig. V-9.

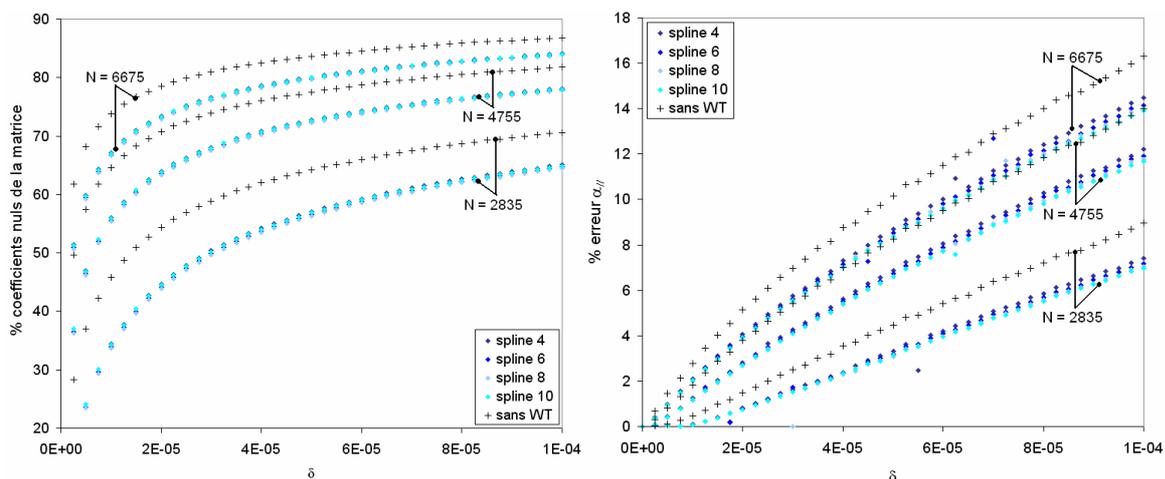


Fig. V-9 À gauche : pourcentage de coefficients nuls de la matrice en fonction du seuillage δ . À droite : erreur relative sur la polarisabilité axiale des nanotubes en fonction du seuillage δ . Une résolution de matrice creuse a également été effectuée sans transformation en ondelettes préalable (symboles noirs) pour comparaisons. Les courbes ont été obtenues pour trois tailles de matrices ($N = 2835, 4755$ et 6675).

La courbe de gauche semble démontrer l'inefficacité d'un seul niveau de décomposition en ondelettes pour creuser les matrices, quelque soit leur taille, étant donné que le maximum de coefficients nuls est obtenu dans le cas où la transformée en ondelettes n'est pas effectuée. Néanmoins, l'écart se réduit pour la plus grosse matrice ($N = 6675$) et peut peut-être s'inverser par la suite. Le taux de compression de la matrice n'est donc pas augmenté après transformée en ondelettes. Toutefois, des résultats préliminaires obtenus par Y. Li nous incitent à penser qu'il pourrait en être autrement pour un nombre de niveaux de décomposition compris entre 3 et 5 suivant la taille des blocs de matrice.

Dans un deuxième temps, nous allons donc étudier la qualité de la compression des données matricielles, et l'impact de la transformée en ondelettes sur la précision de la représentation. Les coefficients de la matrice transportent une information. Ils quantifient le niveau d'interactions dipolaires entre deux atomes i et j . Après transformée en ondelettes, l'information a changé. L'ondelette établit un lien entre coefficients, si plusieurs coefficients placés côte à côte sur une même ligne ou colonne de matrice sont très différents les uns des autres, l'espace des détails correspondant comportera beaucoup de coefficients non nuls à cet endroit (filtre passe haut), tandis que si les coefficients contigus sont très proches en valeur, seul un espace d'approximation comportera des coefficients non nuls (filtre passe bas). Le seuillage permet de supprimer des coefficients de l'espace des détails et réalise ainsi une troncature à partir d'un certain seuil de détails. Comme l'interaction est en $1/||r_{ij}||^3$, la variation est plus rapide lorsque deux atomes proches s'écartent d'une certaine distance $\Delta||r_{ij}||$ que lorsque deux atomes lointains s'écartent de la même distance $\Delta||r_{ij}||$. Les coefficients qui varient le plus sont ceux qui sont proches de la diagonale de la matrice, c'est donc ceux là qui donneront théoriquement le plus de coefficients d'ondelettes non nuls, comme on peut le constater dans la Fig. V-10. Si l'on s'arrête au premier niveau de décomposition, chaque bloc de matrice (ici 1024×1024 , 512×512 , 256×256 , 128×128 , 16×16 , et 1×1 non transformé, et toutes les autres combinaisons telles que $1024 \times 512 \dots$) est décomposé en un sous-bloc de coefficients d'approximation (projection sur la base des fonctions d'échelles), et trois sous-blocs de détails, l'un analysant les détails selon les lignes ($\langle \psi | A | \varphi \rangle$, sous-bloc « dc »), l'un analysant les détails des colonnes ($\langle \varphi | A | \psi \rangle$, sous-bloc « cd »), et l'un analysant les détails en diagonale ($\langle \psi | A | \psi \rangle$, sous-bloc « dd »).

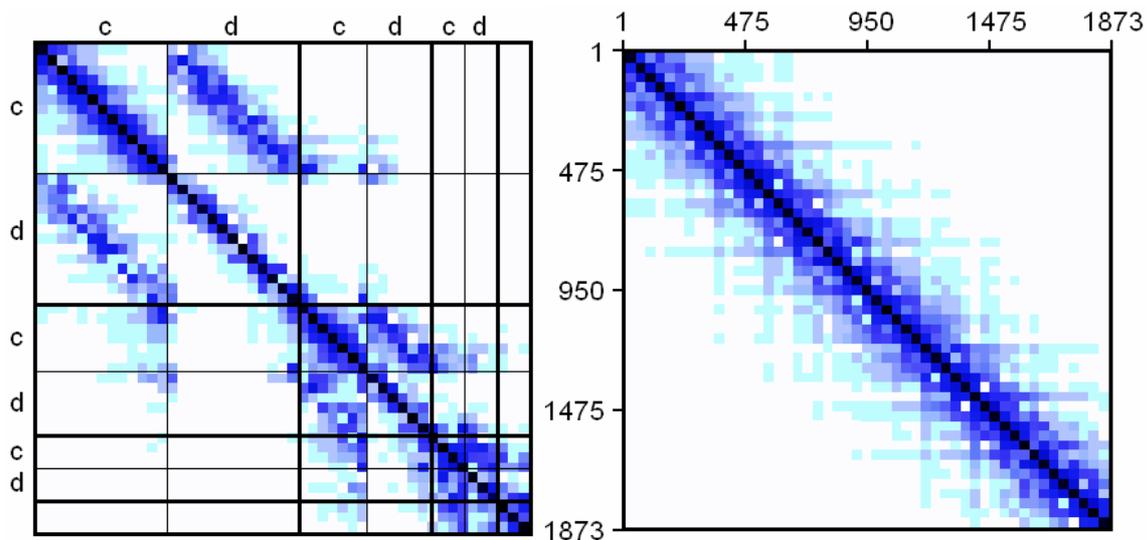


Fig. V-10 À gauche : représentation graphique des valeurs des composantes de la matrice décrivant les interactions dipolaires dans un nanotube (8,0) de 624 atomes (matrice 1872×1872), après une transformée en ondelettes d'interpolation d'ordre 4 au premier niveau de décomposition. Chaque bloc comprend une partie approximation cc (en haut à gauche du bloc) et trois parties détails (sous-blocs cd , dc , et dd). À droite, matrice de départ pour comparaisons.

Après avoir transformée par ondelettes la matrice, nous avons seuillé ses coefficients, et nous avons étudié l'influence du pourcentage de coefficients non nuls qu'elle contient sur la précision des résultats (sur α_{ij} en particulier). Les résultats ont été obtenus pour plusieurs tailles de matrices (de $N = 2835$ à $N = 6675$) et sont représentés dans la Fig. V-11. Ce mode de représentation graphique a été suggéré par Y. Li afin de s'affranchir des instabilités liées à l'évaluation correcte du temps de calcul.

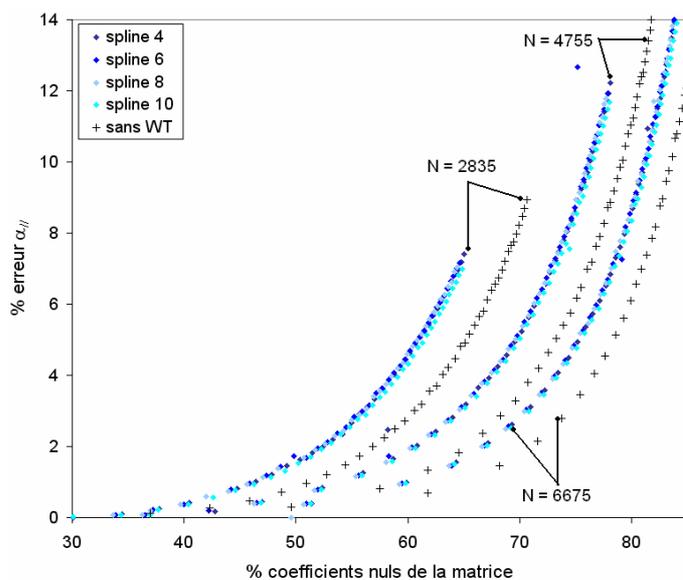


Fig. V-11 Erreur relative sur la polarisabilité axiale du nanotube (par rapport à la résolution de matrice dense sans seuillage ni transformée en ondelettes), en fonction du pourcentage de coefficients nuls (taux de compression), pour différentes tailles de matrices ($N = 2835$, 4755 et 6675), et pour différents types d'ondelettes d'interpolation (symboles différents).

Dans un premier temps, on note une amélioration de la précision pour des matrices à la fois de plus en plus grandes, et de plus en plus creuses. Malheureusement, comme on peut le constater dans ce graphique, à tailles de matrice égales, le meilleur compromis entre le nombre de coefficients nuls de la matrice et la précision sur les résultats est encore obtenu dans le cas de la résolution de matrice creuse sans transformée en ondelettes préalable. Cependant, l'écart reste relativement faible entre les courbes de référence, sans transformée en ondelettes, et les courbes obtenues pour des ondelettes d'interpolation. De plus, cet écart a tendance à se réduire pour des matrices de plus en plus grandes (courbes les plus à droite du graphe), et si l'on considère la plus basse précision. Il reste donc possible d'observer, à partir d'une certaine taille de matrices, une inversion des courbes, avantageant la transformation en ondelettes sur un niveau par rapport aux courbes de références sans transformée.

Par contre, si l'on représente l'erreur relative sur la polarisabilité axiale en fonction du temps de résolution (avec l'algorithme CXML de matrices creuses), la transformée en ondelettes d'interpolations d'ordres 8 et 10 améliore la précision du résultat tout en diminuant légèrement la durée de calcul (cf. Fig. V-12). On observe la même tendance pour toutes les tailles de matrice testées (de 2835 à 6675).

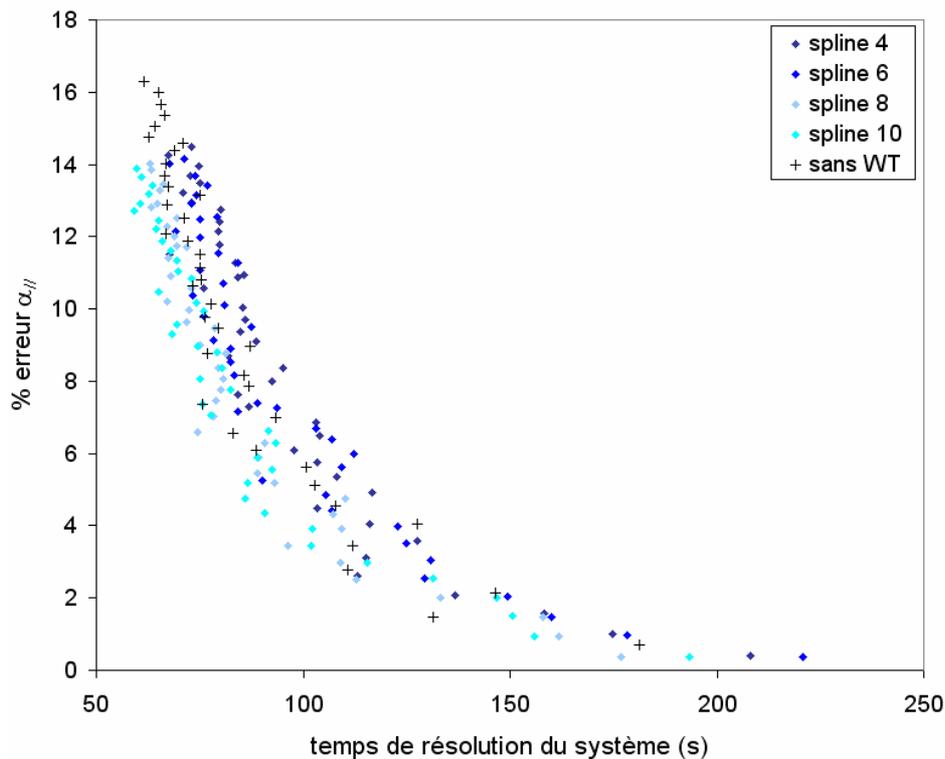


Fig. V-12 Représentation de l'erreur relative sur la polarisabilité axiale du nanotube en fonction du temps de résolution du système, après transformée en ondelettes, sauf pour le calcul de référence (symboles noirs), pour $N = 6675$.

L'optimisation des codes de calcul, afin d'accélérer les algorithmes d'une part, et de pouvoir traiter des matrices plus grosses d'autre part, permettrait sans doute d'améliorer de manière significative les deux paramètres que sont le temps de calcul, et la précision des résultats, de manière à rendre la transformation en ondelettes plus efficace... De plus, une décomposition sur plusieurs niveaux permettrait sans doute d'avantager de manière définitive les calculs de transformée en ondelettes. Cela permettrait d'exploiter toutes les échelles caractéristiques présentes dans la matrice.

3.5. Influence du niveau de décomposition

Nous allons maintenant effectuer une décomposition complète de chaque bloc matriciel, le plus petit bloc étant alors la plus petite puissance de deux encore supérieure à la taille du filtre.

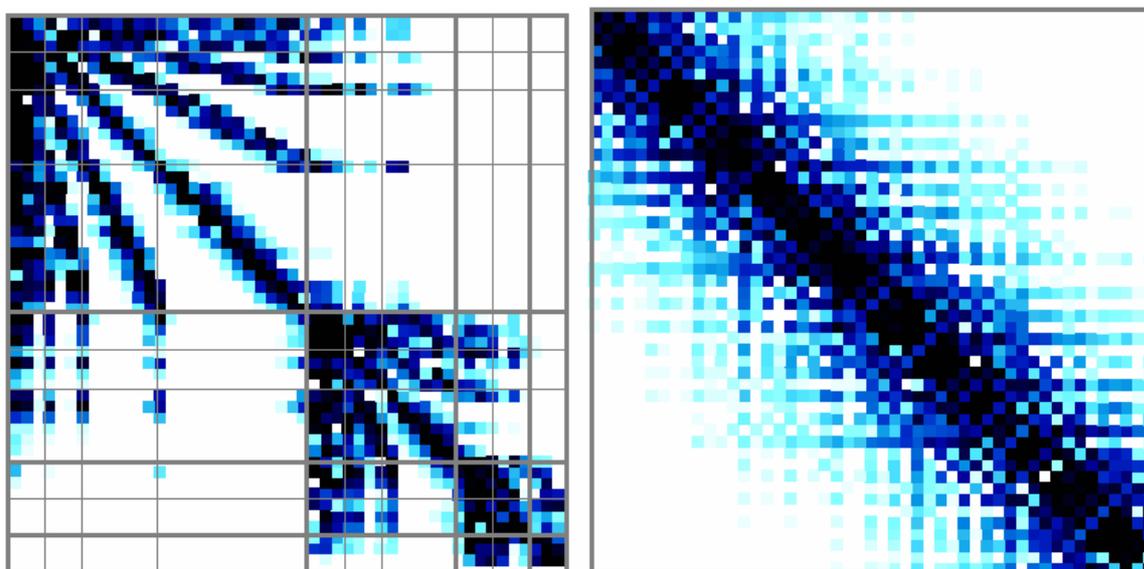


Fig. V-13 À gauche : représentation graphique des valeurs des composantes de la matrice décrivant les interactions dipolaires dans un nanotube (8,0) de 624 atomes (matrice 1872×1872), après une transformée en ondelettes d'interpolation d'ordre 4 au niveau maximum de décomposition. Chaque bloc comprend un sous-bloc d'approximation (en haut à gauche de chaque bloc de matrice) et $(k+1)^2-1$ sous-blocs de détails, k étant le niveau de décomposition. À droite, matrice non transformée pour comparaisons.

La matrice obtenue dans le cas d'une décomposition maximale de chaque bloc est représentée dans la figure ci-dessus. Par comparaison avec la matrice d'origine (à droite de la figure), on note une compression importante de l'information, avec des valeurs de coefficients plus contrastées. Si on considère par exemple le plus gros bloc matriciel, dont la taille dans cet exemple est 1024×1024 , décomposé avec des ondelettes d'interpolation d'ordre 4 (soit un filtre comportant $2 \times 4 + 1 = 9$ éléments), alors le plus petit bloc

comportera $2^4 = 16$ éléments, et le niveau de décomposition maximal sera de $1024/2^4 = 2^6 = 2^{k_{max}}$, soit six niveaux de décomposition. Chaque bloc de matrice comprend donc un seul sous-bloc d'approximation et $(k_{max}+1)^2 - 1$ sous-blocs de détails. Bien entendu, la décomposition maximale dépend de la taille du bloc considéré.

Nous allons maintenant étudier la précision des résultats (sur la polarisabilité axiale des tubes) en fonction du taux de compression de la matrice. Les résultats sont présentés dans la Fig. V-14.

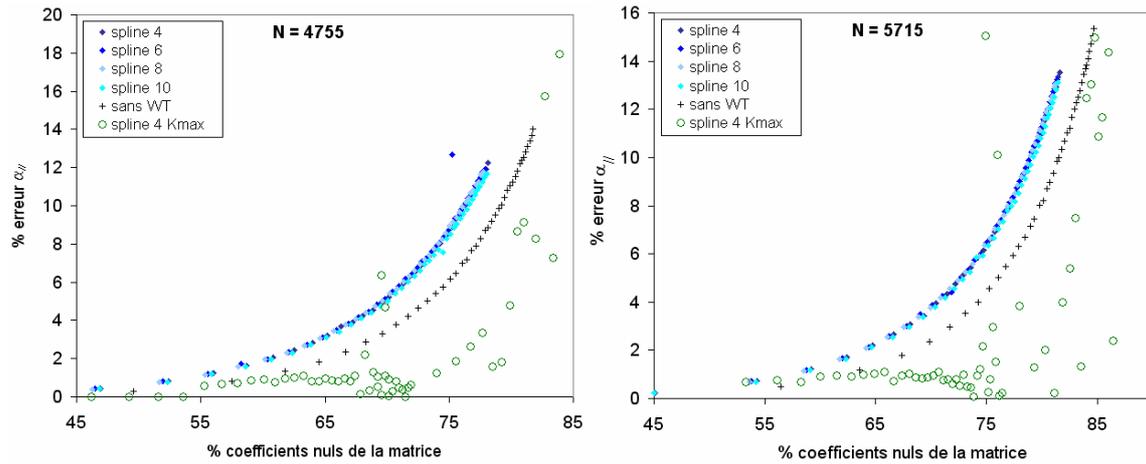


Fig. V-14 Erreur relative sur la polarisabilité axiale du nanotube (dont la valeur de référence a été obtenue par la résolution de matrice dense (DGESV) sans seuillage ni transformée en ondelettes), en fonction du pourcentage de coefficients nuls (taux de compression), pour deux tailles de matrices ($N = 4755$, et 5715), et pour différents types d'ondelettes d'interpolation (symboles différents). Les symboles creux représentent le cas de la résolution de la matrice décomposée en ondelettes d'interpolation d'ordre 4 au niveau maximum dans chaque bloc matriciel.

L'analyse des résultats montre une amélioration significative, jusqu'à une compression d'un peu plus de 80 %, de la précision des résultats dans le cas de la décomposition sur plusieurs niveaux. Cependant, on note une instabilité de la précision en fonction du taux de compression, certaines valeurs s'écartant nettement de la courbe moyenne obtenue. Ces instabilités proviennent peut être du fort taux de compression de la transformée en ondelettes sur plusieurs niveaux, puisqu'alors chaque coefficient contient beaucoup d'information. Les tailles des matrices étudiées sont assez modestes, et l'on sait que l'efficacité de la transformée en ondelettes est d'autant plus grande que la taille des systèmes étudiés augmente. Ce résultat est donc très encourageant dans la perspective de traiter des nanotubes multi-parois, ou des fagots... De plus, les nanotubes expérimentaux étant souvent de taille importante, nous pourrions donc nous approcher davantage des conditions expérimentales en affinant au mieux les caractéristiques de nos modélisations.

Chapitre 4 Conclusion

Cette étude constitue une étape préliminaire pour l'utilisation de la transformée en ondelettes dans nos codes de calcul. Elle nous permet de fixer les objectifs à atteindre à long terme, tels que l'optimisation des calculs, le choix du niveau de décomposition des blocs de la matrice, le choix d'ondelettes peut-être plus adaptées à notre système... Nous avons montré que la transformée en ondelettes sur un seul niveau était au moins aussi efficace que le calcul d'origine, pour les dimensions de matrice que nous avons étudié, et que la décomposition sur plusieurs niveaux aboutissait à des résultats très encourageants. Il reste donc dans les perspectives à améliorer encore ce résultat, à approfondir cette étude, et à utiliser cet outil mathématique prometteur dans l'ensemble de nos modélisations afin d'explorer les frontières mésoscopiques des propriétés physiques des nanotubes de carbone. Une autre voie possible d'amélioration serait l'utilisation du formalisme de T. A. Arias [194], qui consiste à exprimer les opérateurs (dans notre cas ce serait le propagateur électrostatique) directement dans une base d'ondelettes, et à appliquer la restriction en ne calculant que les coefficients non négligeables dans cette base...

À terme, il devrait être possible de remplacer par des bases d'ondelettes, les bases d'ondes planes utilisées pour la projection des opérateurs dans les codes de calculs *ab-initio* de structure électronique, ce travail a été en particulier initié par T. A. Arias [194]. Le défi est de trouver une famille d'ondelettes bien adaptée aux spécificités du lagrangien de Kohn-Sham pour optimiser la représentation de l'équation intégrale. La restriction de la base d'ondelettes doit permettre de ne calculer que les coefficients que l'on saura supérieurs à un seuil défini comme étant le plus haut possible. Les codes actuels ne sont en mesure de traiter que des molécules ne possédant guère plus de quelques centaines d'atomes. La réduction des besoins en place mémoire, grâce au remplacement des bases d'ondes planes par des bases d'ondelettes, devrait permettre d'étudier la structure électronique de macromolécules plus grosses, telles que les nanotubes de carbone multiparois, ou permettre un traitement raisonnablement rapide des relaxations des atomes [198][199].

Les développements actuels s'orientent de plus en plus vers la construction de bases d'ondelettes en plusieurs dimensions, plus complexes qu'un simple produit tensoriel. Ces bases s'adaptent plus facilement aux propriétés des systèmes analysés, et en améliorent la représentation tout en la compressant davantage, un exemple nous est donné dans la littérature [200], où la base d'ondelettes est « projetée » sur l'objet à analyser et peut s'adapter avec souplesse à sa géométrie. De même, les bases d'ondelettes sphériques sont particulièrement utiles pour les représentations topographiques par

exemple [201]. On le comprendra, les ondelettes sont devenues incontournables dans bon nombre de disciplines. Au vu des améliorations apportées par exemple dans le domaine de l'imagerie et de la vidéo, il est très probable que le domaine complexe de la résolution d'équations intégrales, de systèmes matriciels... suive le même essor.

Partie VI : CONCLUSION

Dans une première partie, nous avons posé les bases du modèle d'interactions dipolaires. Les interactions sont propagées grâce à un propagateur renormalisé, ce qui nous a permis de nous affranchir des problèmes de divergences liés aux catastrophes de polarisabilité. Les polarisabilités atomiques du carbone, ainsi que le paramètre de renormalisation caractérisant la taille des orbitales atomiques, ont servi à calibrer le modèle en s'appuyant sur le maximum de données expérimentales disponibles sur les fullerènes et les fullerites. Les nanotubes de carbone sont particulièrement intéressants en grande partie à cause de leur structure géométrique. Leur faible dimension orthoradiale leur permet d'être assimilés à des fils quantiques, et les rend très attractifs dans le domaine de la nano-électronique, tandis que leur longueur, qui peut être expérimentalement de plusieurs micromètres, en fait des structures aux propriétés mésoscopiques ! C'est sur ces constatations que nous avons cherché à caractériser leur polarisabilité, dont les propriétés sont fortement liées à leur géométrie. Nous nous sommes restreints au cas des nanotubes semi-conducteurs, en accord avec les principes de base du modèle dipolaire, mais les résultats obtenus montrent déjà un comportement assez complexe des lois de variation du moment dipolaire des tubes en fonction de leurs deux paramètres, rayon et longueur. Cette étude nous a permis de dégager des formules phénoménologiques pour le tenseur de polarisabilité par unité de longueur des tubes. Ces lois peuvent être utilisées facilement par les expérimentateurs, et pourront être vérifiées par la même occasion, lorsque les résultats expérimentaux seront plus abondants. Les perspectives d'un tel travail seraient de relier directement le tenseur de polarisabilité moléculaire des tubes avec les paramètres du modèle, à savoir les polarisabilités atomiques du carbone, et éventuellement le paramètre de renormalisation. Il deviendrait alors possible de s'affranchir des lourds calculs auto-cohérents exigés par le modèle d'interactions dipolaires. De plus, ces lois seraient plus souples, plus adaptables, et la survenue de résultats expérimentaux permettrait d'ajuster facilement les deux paramètres du modèle à travers leur impact sur les polarisabilités moléculaires.

La pierre angulaire de cette étude a été la vérification concrète de nos travaux dans le cadre de l'étude expérimentale de capteurs de gaz. Suite aux récents développements de l'équipe du professeur Rao (Université de Clemson), qui a réalisé un premier capteur de gaz expérimental dont le principe repose sur des variations de permittivité d'un résonateur couvert de nanotubes, nous avons conçu un modèle théorique relativement simple comportant un seul nanotube sur lequel est adsorbé une seule molécule de gaz. En utilisant le modèle dipolaire, et en supposant que les lois de l'électromagnétisme continu étaient encore valables, même à l'échelle atomique, nous avons évalué l'impact de la présence de la molécule de gaz sur la permittivité du nanotube (17,0). La part de hasard qu'il y a en toute recherche a voulu que nous trouvions du premier coup le nanotube constituant l'équivalence avec les taux de recouvrement expérimentaux. Ce qui fait que les résultats que nous avons obtenus, et qui n'auraient dû être que proportionnels aux

valeurs expérimentales, se sont superposés de manière surprenante avec ces dernières. Les études complémentaires réalisées ont permis de dresser les premières conclusions quant à l'influence des molécules de gaz sur les décalages en permittivité des tubes. Nous avons ainsi montré que seule la polarisabilité induite intervenait dans le résultat. Ce qui explique l'insensibilité apparente des résultats expérimentaux par rapport aux moments dipolaires permanents des molécules du gaz adsorbé. Cela signifie que les effets d'orientation des admolécules par les champs tests, imposés au résonateur pour en mesurer la fréquence propre de résonance, et donc la permittivité, sont négligeables. Cependant, nous avons également souligné que ce type de capteur était à la fois sensible au taux de recouvrement des molécules, et à leur polarisabilité, l'on doit donc disposer d'une troisième donnée dans l'équation pour pouvoir départager des molécules faiblement polarisables et fortement adsorbées, d'autres molécules fortement polaires adsorbées en de plus faibles quantités. Cette étude souligne l'importance de réaliser une désorption programmée en température après chaque exposition du capteur, afin de mieux caractériser les molécules adsorbées sur le tube par leurs différentes énergies d'adsorption. Une autre solution consiste à coupler ce capteur expérimental avec des mesures de conductivité, hypothèse qu'étudient concrètement M. Arab, actuellement en thèse sous la direction de Ch. Ramseyer, et F. Picaud, au sein de notre laboratoire.

Dans un troisième volet, nous avons tenté de modéliser la déflexion électromécanique de petits nanotubes de carbone soumis à un champ extérieur constant et uniforme. Cette étude s'inscrit directement dans le cadre de la nano-électronique, où la synthèse orientée sous champ électrique permet de réaliser des connexions entre les nanotubes. Bien que les résultats n'aient pas comblé toutes nos exigences, cette description de la déflexion sous champ électrique constitue un premier pas vers la complexification du modèle. De plus, les écarts obtenus avec l'expérience sont sans doute dus aux imprécisions du modèle de poutre, et non aux résultats issus de l'optimisation atomistique. Il serait intéressant par la suite de prendre en compte la surface du substrat et donc de s'approcher des conditions de synthèse orientée sur support catalyseur. Il est donc essentiel d'augmenter la capacité de traitement du code, de manière à modéliser la déflexion de tubes de dimensions expérimentales, voire de multi-parois...

Enfin, dans un dernier volet, nous avons justement exploré l'un des principaux outils permettant de compresser les données et d'accélérer les calculs. Comme nous l'avons constaté à plusieurs reprises tout au long de ce travail de recherche, la principale limitation de nos calculs vient du temps de résolution des matrices caractérisant les systèmes étudiés. Nous avons surtout réalisé une étude préliminaire constituant une première introduction de l'utilisation de la transformée en ondelettes dans nos algorithmes, et permettant de cerner les points importants et les étapes nécessaires à leur développement. Nous avons ainsi montré, sans aller jusqu'à une décomposition sur

plusieurs niveaux, que nous étions au moins capables de retrouver les résultats de la résolution du système avec un algorithme de matrice creuse, mais sans transformée en ondelettes. La décomposition sur plusieurs niveaux devrait permettre de creuser encore la matrice tout en gardant une précision correcte sur les résultats du calcul. De plus, les fondements théoriques de l'utilisation des ondelettes en calculs *ab initio* s'orientent de plus en plus vers une expression directe des opérateurs dans des bases d'ondelettes et de fonctions d'échelles (T. A. Arias en particulier). À terme, il serait donc particulièrement souhaitable d'exprimer directement nos propagateurs électrostatiques dans des bases d'ondelettes.

Ce travail de thèse s'achève sur ces dernières remarques, mais nous souhaitons qu'il ouvre d'autres perspectives de recherche tant sur ces remarquables molécules que sont les nanotubes de carbone, que sur les améliorations exceptionnelles que peuvent apporter les ondelettes dans le domaine complexe de la résolution des équations physico-chimiques. La recherche est une grande aventure, et comme toute aventure, les seules frontières sont celles de notre imagination, car la nature et ses lois physiques sont d'une diversité et d'une richesse qui ne demandent qu'à être explorées par le chercheur.

ANNEXE : conversions entre unités

permittivité du vide ϵ_0	$\frac{1}{36\pi \cdot 10^9} = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
champ électrique \vec{E}	$1 \text{ V.m}^{-1} = 10^{-10} \text{ V.Å}^{-1}$
polarisabilité $\vec{\alpha}$	$1 \text{ Å}^3 = 4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{-30} \text{ F.m}^2 = 1,112652 \cdot 10^{-40} \text{ F.m}^2$ $1 \text{ u.a} = a_0^3 = (0,529177)^3 \text{ Å}^3 = 0,148185 \text{ Å}^3$ $1 \text{ Å}^3 = \frac{1}{(0,529177)^3} \text{ u.a} = 6,748343 \text{ u.a}$
moment dipolaire $\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E}$	$1 \text{ V.Å}^2 = 4\pi\epsilon_0 \cdot 10^{-20} \text{ C.m} = 1,112652 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$ $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C.m} = \frac{1}{1,602177 \cdot 10^{19}} \times \frac{1}{0,529177} \text{ u.a.}$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56-58, (1991).
- [2] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 358, 220-222, (1992).
- [3] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162-163, (1985).
- [4] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando. Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Phys. Rev. Lett.* 92, 125502-1-3, (2004).
- [5] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 381, 678-680, (1996).
- [6] Ph. Collins. Les nanotubes en électronique. *Pour la science* 280, 68-76, (février 2001).
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204-2206, (1992).
- [8] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. *Phys. Rev. B* 46, 1804-1811, (1992).
- [9] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White. Are Fullerene Tubules Metallic?. *Phys. Rev. Lett.* 68, 631-634 (1992).
- [10] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579-1582, (1992).
- [11] J. Hone, A. Zettl, M. Whitney. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals* 103, 2498-2499, (1999).
- [12] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4613-4616, (2000).
- [13] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 87, 215502-1-4, (2001).
- [14] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. Mesoscopic thermal transport and energy dissipation in carbon nanotubes. *Physica B: Condensed Matter* 323, 67-70, (2002).
- [15] A. Y. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, M. Burghard. Supercurrents Through Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 284, 1508-1511, (1999).
- [16] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai. Modulated Chemical Doping of Individual Carbon Nanotubes. *Science* 290, 1552-1555, (2000).
- [17] P. M. Ajayan, O. Zhou. Applications of Carbon Nanotubes. in « Carbon nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications », M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and Ph. Avouris Eds. *Springer, Topics in Appl. Phys.* 80, (2001).
- [18] B. I. Yakobson, R. E. Smalley. Des matériaux pour le troisième millénaire. *La Recherche* 307, 50-56, (Mars 1998).

- [19] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* **61**, 1899-1912, (2001).
- [20] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon Nanotubes-the Route Towards Applications. *Science* **297**, 787-792, (2002).
- [21] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Carbon Nanotubes - Synthesis, Structure, Properties and Applications. (2001).
- [22] L. Chico, V. H. Crespi, L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen. Pure carbon Nanoscale Devices : Nanotube Heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 971-974, (1996).
- [23] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* **386**, 474, (1997).
- [24] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, R. E. Smalley. Nanotube nanodevice. *Science* **278**, 100-102, (1997).
- [25] S. J. Tans, A. R.M. Verschueren, C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**, 49-52, (1998).
- [26] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, Ph. Avouris. Single and Multi-Wall Carbon Nanotubes Field Effect Transistor. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447-2449, (1998).
- [27] Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature* **402**, 273-276, (1999).
- [28] Y.-K. Kwon, D. Tománek, S. Iijima. "Bucky Shuttle" Memory Device: Synthetic Approach and Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1470-1473, (1999).
- [29] T. Ruekes, K. Kim, E. Joselevitch, G. Y. Tseng, C. Cheung, C. M. Lieber. Carbon Nanotube-based Nonvolatile Random access Memory for molecular computing. *Science* **289**, 94-97, (2000).
- [30] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker. Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* **294**, 1317-1320, (2001).
- [31] H. W. Ch. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker. Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature. *Science*, **293**, 76-79, (2001).
- [32] W. A. de Heer, W. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte. Aligned Carbon Nanotube Films: Production and Optical and Electronic Properties. *Science* **268**, 845-847, (1995).
- [33] W. A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. *Science* **270**, 1179-1180, (1995).
- [34] J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli and L.-O. Nilsson. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electronics* **45**, 893-914, (2001).
- [35] L. A. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. Y. Kosakovskaya, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Y. F. Zakharchenko, E. A. Fedorov, V. P. Val'chuk. Electron Field Emission From Nanofilament Carbon Films. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 63-68, (1995).
- [36] H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. W. Dai, E. W. Seelig, R. P.H. Chang. A nanotube-based field-emission flat panel display. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2912-2913, (1998).

- [37] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. Jin, L. Han, Y. H. Lee, J. Jung, N. S. Lee, G. Park, J. M. Kim. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3129-3131, (1999).
- [38] Y. Saito, K. Hamaguchi, R. Mizushima, S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo. Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements. *Applied Surface Science* **146**, 305-311, (1999).
- [39] J.-M. Bonard, T. Stöckli, O. Noury, A. Châtelain. Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: Possibilities for luminescent tubes. *Appl. Phys. Lett.* **78**(18), 2775-2777, (2001).
- [40] Y. Saito, S. Uemura. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon* **38**, 169-182, (2000).
- [41] H. Murakami, M. Harikawa, C. Tanaka, H. Yamakawa. Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1776-1778, (2000).
- [42] R. Rosen, W. Simendinge, C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B., Stoner, O. Zhou. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes. *Appl. Phys. Lett.* **76**(13), 1668-1670, (2000).
- [43] M. L. Yu, N. D. Lang, B. W. Hussey, T. H. P. Chang, W. A. Mackie. New Evidence for Localized Electronic States on Atomically Sharp Field Emitters. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1636-1639, (1996).
- [44] T. Matsumoto, H. Mimura. Point x-ray source using graphite nanofibers and its application to x-ray radiography. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1637-1639, (2003).
- [45] A. Haga, S. Senda, Y. Sakai, Y. Mizuta, S. Kita, F. Okuyama. A miniature x-ray tube. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2208-2210, (2004).
- [46] N. De Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, Th. Oosterkamp. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature* **420**, 393-395, (2002).
- [47] K.-T. Lau, D. Hui. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures. *Carbon* **40**, 1605-1606, (2002).
- [48] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science* **287**, 622-625, (2000).
- [49] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science* **287**, 1801-1804, (2000).
- [50] M. Bienfait, B. Asmussen, M. Johnson, P. Zeppenfeld. Methane mobility in carbon nanotubes. *Surf. Sci.* **460**, 243-248, (2000).
- [51] K. G. Ong, C. A. Grimes. A carbon Nanotube-based Sensor for CO₂ Monitoring. *Sensors* **1**, 193-205, (2001).
- [52] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. D. Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz. Carbon Nanotube Actuators. *Science* **284**, 1340-1344, (1999).
- [53] J. Fraysse, A. I. Minett, O. Jaschinski, G. S. Duesberg, S. Roth. Carbon nanotubes acting like actuators. *Carbon* **40**, 1735-1739, (2002).
- [54] P. Kim, C. M. Lieber. Nanotube Nanotweezers. *Science* **286**, 2148-2150, (1999).

- [55] S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, T. Nosaka. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1691-1693, (2001).
- [56] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Hebban. Storage of hydrogen in single-walled nanotubes. *Nature* **386**, 377-379, (1997).
- [57] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus. Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature. *Science* **286**(5442), 1127-1129, (1999).
- [58] E. Frackowiak, F. Béguin. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. *Carbon* **40**, 1775-1787, (2002).
- [59] P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, C. Colliex. Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature* **375**, 135-138, (1995).
- [60] S. Curran, P. M. Ajayan, W. Blau, D. L. Carroll, J. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drudy, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens. A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: a novel material for molecular optoelectronics. *Advanced Materials* **10**, 1091-1093, (1998).
- [61] J.-Y. Kim, M. Kim, H. Kim, J. Joo and J.-H. Choi. Electrical and optical studies of organic light emitting devices using SWCNTs-polymer nanocomposites. *Optical Materials* **21**, 147-151, (2003).
- [62] N. Izard. Système à base de nanotubes pour la limitation optique. *thèse*, Groupe de Dynamique des Phases condensées, Université de Montpellier II, (2004).
- [63] L. Vivien, P. Lançon, D. Riehl, F. Hache E. Anglaret. Carbon nanotubes for optical limiting. *Carbon* **40**, 1789-1797, (2002).
- [64] K. C. Chin; A. Gohel; H. I. Elim; W. Ji; G. L. Chong; K. Y. Lim; C. H. Sow; A. T. S. Wee. Optical limiting properties of amorphous Si_xN_y and SiC coated carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **383**, 72-75, (2004).
- [65] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C.L. Cheung, C.M. Lieber. Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology, *Nature* **394**(6688), 52-5, (1998).
- [66] D. Ugarte, A. Châtelain, W. A. de Heer. Nanocapillarity and Chemistry in Carbon Nanotubes. *Science* **274**, 1897-1899, (1996).
- [67] J. Cumings, A. Zettl. Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes. *Science* **289**, 602-604, (2000).
- [68] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **104**, 2089-2092, (1996).
- [69] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi and T. Thio. Electrical-conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**, 54-56, (1996).
- [70] J. Hu, M. Ouyang, P. Yang, C. M. Lieber. Controlled growth and electrical properties of heterojunctions of carbon nanotubes and silicon nanowires. *Nature* **399**, 48-51, (1999).

- [71] Z. Yao, C.-C. Zhu, M. Cheng, J. Liu. Mechanical properties of carbon nanotube by molecular dynamics simulation. *Comp. Mat. Sci.* **22**, 180-184, (2001).
- [72] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. von Zeppelin, Xiahong Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?. *J. Alloys and Compounds*, **356-357**, 433-437, (2003).
- [73] S. Muramatsu, H. Yorikawa. Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules. *Phys. Rev. B* **52**(16), 12203-12206, (1994).
- [74] L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **52**(11), 8541-8549, 1995.
- [75] E. N. Zhidkin, V. A. Margulis, E. A. Gaiduc. Electric-field-induced optical second harmonic generation and nonlinear optical rectification in semiconducting carbon nanotube. *Opt. Commun.* **183**, 317-326, (2000).
- [76] S. G. Lemay, J. W. Janssen, M. van der Hout, M. Mooij, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, L. P. Kouwenhoven, G. Dekker. Two-dimensional imaging of electronic wavefunctions in carbon nanotubes. *Letter to Nature* **412**, 617-620, (2001).
- [77] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. *Appl. Phys. Lett.* **83**(11), 2280-2282, (2003).
- [78] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, A. M. Rao. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia. *Appl. Phys. Lett.* **80**(24), 4632-4634, (2002).
- [79] A. Ballard, J. Louderback, K. Bonin. Absolute measurement of the optical polarizability of C_{60} . *J. Chem. Phys.* **113**(14), 5732-5735, (2000).
- [80] I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, Ph. Dugourd, J. Lermé, D. Rayane. Electric polarizability of isolated C_{70} molecules. *Phys. Rev. A* **64**, 25201-1-4, (2001).
- [81] F. Torrens. Molecular polarizability of Sc_N , C_N and endohedral $Sc_N @C_M$ clusters. *Microelectron. Eng.* **51-52**, 613-626, (2000).
- [82] H. Kataura, Y. Endo, Y. Achiba, K. Kikuchi, T. Hanyu, S. Yamaguchi. Dielectric constant of C_{60} and C_{70} thin films. *J. Phys. Chem. Solids* **58**(11), 1913-1917, (1997).
- [83] P. C. Eklund, A. M. Rao, Y. Wang, P. Zhou, K.-A. Wang, J. M. Holden, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Optical properties of C_{60} - and C_{70} -based solid films. *Thin Solid Films* **257**, 211-232, (1995).
- [84] S. Ren, Y. Wang, A. M. Rao, M. S. Meier, J. P. Selegue, P. C. Eklund. Dielectric function of C_{70} films. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 124-126, (1992).
- [85] M. R. Pederson, A. A. Quong. Polarizabilities, charge states, and vibrational modes of isolated fullerenes molecules. *Phys. Rev. B* **46**(20), 13584-13591, (1992).
- [86] J. P. Read. Classical electrostatic theory and the molecular anisotropy of C_{70} . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**(17), 3009-3014, (1996).
- [87] L. Jensen. Optical response properties of large molecules modelled by an interaction model. *M. Sc. thesis*, University of Copenhagen (Denmark), (2000).
- [88] L. Jensen, P.-O. Åstrand, A. Osted, J. Kongsted, K. V. Mikkelsen. Polarizability of molecular clusters as calculated by a dipole interaction model. *J. Chem. Phys.* **116**, 4001, (2002).

- [89] L. Jensen, O. H. Schmidt, K. V. Mikkelsen, P.-O. Åstrand. Static and frequency-dependent polarizability tensors for carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **104**, 10462-10466, (2000).
- [90] E. Joselevich, C. M. Lieber. Vectorial Growth of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.* **2**, 1137-1141 (2002).
- [91] O. N. Srivastava, A. K. Srivastava. Curious aligned growth of carbon nanotubes under applied electric field. *Carbon* **39**(2), 201-206, (2001).
- [92] P. Senet, L. Henrard, Ph. Lambin, A. A. Lucas. A one parameter model of the UV spectra of carbon., *Progress in fullerene research, International Winterschool on electronic properties of novel materials*, Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, World Scientific (1994).
- [93] P. A. Gravil, Ph. Lambin, G. Gensterblum, L. Henrard, P. Senet, A. A. Lucas. Polarization of C₆₀ by the surface electric field of GeS(001). *Surf. Sci.* **329**, 199-205 (1995).
- [94] M. Devel. Calculs de champs électriques dans des systèmes mésoscopiques de basse symétrie : applications aux microscopies à projection ou à sondes locales et à l'étude des propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone. *HDR*, UFR des Sciences et Techniques, Besançon, (2002).
- [95] M. Devel, Ch. Girard. Computation of electrostatic fields in low symmetry systems: Application to STM configurations. *Phys. Rev. B* **53**(19), 13159-13168, (1996).
- [96] J. Applequist, J. R. Carl, Kwok-Kunk Fung. An Atom-Dipole Interaction Model for Molecular Polarizability, Application to Polyatomic Molecules and Determination of Atom Polarizabilities, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2952-2960, (1972).
- [97] L. Jensen, P.-O. Åstrand, K. O. Sylvester-Hvid, K. V. Mikkelsen. Frequency-Dependent Molecular Polarizability Calculated within an Interaction Model, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1563-1569, (2000).
- [98] F. Torrens. Effect of type, size and deformation on polarizability of carbon nanotubes from atomic increments, *Nanotech.* **15**, S259-S264, (2004).
- [99] B. W. Ninham, J. Mahanty. Dispersion forces. ed. Academic Press, (1976).
- [100] B. T. Thole. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.* **59**, 341-350, (1981).
- [101] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon, Oxford, U.K., (1981).
- [102] R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, C. Guet. Direct measurement of the electric polarizability of isolated C₆₀ molecules, *J. Chem. Phys.* **110**, 9771-9772, (1999)
- [103] K. Karapetian, K. D. Jordan. "Properties of Water Clusters on a Graphite Sheet" in "Water in Confined Environments", ed. J. P. Devlin, and V. Buch, Springer, pp. 139-150, (2003).
- [104] J.C. Phillips. Covalent bonding in crystals, molecules and polymers. *Chicago Univ. Press*, (1969).

- [105] E. Sohmen, J. Fink, W. Krätschmer. Electron energy-loss spectroscopy studies on C_{60} and C_{70} fullerite. *Z. Phys. B* **86**(1) 87-92, (1992).
- [106] K. Bonin, V. Kresin. Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters. (*World Scientific*, Singapore, 1997).
- [107] A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, A. R. Kortan. Deposition and characterization of fullerene films. *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109-2111, (1991).
- [108] D. J. Wales, J. P.K. Doye. The structure of $(C_{60})_N$ clusters. *Chem. Phys. Lett.* **262**, 167-174, (1996).
- [109] J. B. M. Barrio, N. P. Tretiakov, V. I. Zubov. Calculation of thermodynamic properties for the high-temperature phase of C_{70} fullerene. *Phys. Lett. A* **234**, 69-74, (1997).
- [110] W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier. Molecular dynamics simulations of uniaxial and hydrostatic compression of C_{70} in the disordered phase. *Comp. Mat. Sci.* **9**, 295-302, (1998).
- [111] T. J. S. Dennis, K. Prassides, E. Roduner, L. Cristofolini, R. DeRenzi. Rotational dynamics of solid C_{70} monitored by positive muon spin labels. *J. Chem. Phys.* **53**(19), 13159-13168, (1996).
- [112] A. R. McGhie, J. E. Fischer, P. A. Heiney, P. W. Stephens, R. L. Cappelletti, D. A. Neumann, W. H. Mueller, H. Mohn, H.-U. ter Meer. Phase transitions in solid C_{70} : Supercooling, metastable phases, and impurity effect. *Phys. Rev. B* **49**, 12614-12618, (1994).
- [113] C. Rey, J. Garcia-Rodeja, L. J. Gallego, J. A. Alonso. Clusters and layers of C_{60} molecules supported on a graphite substrate. *Phys. Rev. B* **55**, 7190-7197, (1997).
- [114] P. Norman, Y. Luo, D. Jonsson, H. A. Agren. Ab initio calculations of the polarizability and the hyperpolarizability of C_{60} . *J. Chem. Phys.* **106**(21), 8788-8791, (1997).
- [115] Ph. Lambin, A. A. Lucas, J.-P. Vigneron. Polarization waves and van der Waals cohesion of C_{60} fullrite. *Phys. Rev. B* **46**, 1794-1803, (1992).
- [116] M. Bianchetti, P. F. Buonsante, F. Ginelli, H. E. Roman, R. A. Broglia, F. Alasia. Ab-initio study of the electromagnetic response and polarizability properties of carbon chains. *Phys. Rep.* **357**(6), 459-513, (2002).
- [117] Y. Luo, H. Ågren, H. Koch, P. Jörgensen, T. Helgaker. Random-phase calculations of frequency-dependent polarizabilities and hyperpolarizabilities of long polyene chains. *Phys. Rev. B* **51**, 14949-14957, (1995).
- [118] K. D. Bonin, V. V. Kresin. Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters. Ed. World Scientific, Singapore, (déc. 1997).
- [119] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **79**(19), 3155-3157, (2001).
- [120] G. Y. Guo, K. C. Chu, Ding-sheng Wang, Chun-gang Duan. Static polarizability of carbon nanotubes: ab initio independent-particle calculations. *Comput. Mat. Sci.* **30**, 269-273, (2004).

- [121] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **48**(3), 1907-1910, (1993).
- [122] A. Ural, Y. Li, H. Dai. Electric-field-aligned growth of single-walled carbon nanotubes on surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **81**(18), 3464-3466, (2002).
- [123] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* **277**, 1971-1975, (1997)
- [124] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbessen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **58**(20), 14013-14019, (1998).
- [125] O. K. Varghese, P. D. Kichambare, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B* **81**, 32-41, (2001).
- [126] I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, C. Cantalini, L. Valentini. Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1405- 1408, (2004).
- [127] M. D. Halls, H. B. Schlegel. Chemistry inside carbon nanotubes: the menshutkin SN₂ reaction. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1921-1925, (2002).
- [128] A. D. Modestov, J. Gun, O. Lev. Graphite photoelectrochemistry study of glassy carbon, carbon-fiber and carbon-black electrodes in aqueous electrolytes by photocurrent response. *Surf. Sci.* **417**, 311-322, (1998).
- [129] S. Ergun, J. T. McCartney. Gmelins hanbuch der anorganischen chemie, achte vollig neu bearbeitete auflage, kohlenstoff; teil b-lieferung 2, das element: graphit, systemnummer 14. Verlag chemie, Wienchheim, p 698, (1968).
- [130] P. Bernier, S. Lefrant. Le carbone dans tous ses états. *Gordon and Breach Science Publishers*, p 364.
- [131] J.-P. Sarmant, H. Gié. Électromagnétisme. *Collection de Sciences Physiques J.B. Baillière*, TEC et DOC **2**, 170, (1987).
- [132] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Girardet. Influence of molecular adsorption on the dielectric properties of a single wall nanotube: A model sensor. *J. Chem. Phys.* **121**(19), 9655-9665, (2004).
- [133] M. Arab, F. Picaud, M. Devel, C. Ramseyer, C. Girardet. Molecular selectivity by adsorption in carbon nanotube. *Phys. Rev. B* **69**(16), 165401-1-11, (2004).
- [134] D. Bethune. Carbon and metals: a path to single-wall carbon nanotubes. *Physica B* **323**, 90-96, (2002).
- [135] H. Koizumi, M. Larson, F. Muntean, P. B. Armentrout. Sequential bond energies of Ag⁺ (H₂O)_N and Ag⁺ (dimethylether)_N, N = 1.4, determined by threshold collision-induced dissociation. *Int. J. Mass Spectrom.* **228**, 221-235, (2003).
- [136] B. F. Minaev. Ab initio Study of the Ground and Excited States of Oxygen Dimer. *Zh. Fiz. Khim.* **68**, 1432, (1994).
- [137] O. Christiansen, J. Gauss, J. F. Stanton. The effect of triple excitations in coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities. *Chem. Phys. Lett.* **292**, 437-446, (1998).
- [138] J. S. Muentner. *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 490-491, (1975).

- [139] A. Hu, D. M. York, T. K. Woo. Time-dependent density functional theory calculations of molecular static and dynamic polarizabilities, cauchy coefficients and their anisotropies with atomic numerical basis functions. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **591**, 255–266, (2002).
- [140] R. Liyanage, M. L. Styles, R. A. J. O’Hair, P. B. Armentrout. Sequential bond energies of $\text{Pt}^+(\text{NH}_3)_x$ ($x = 1,4$) determined by collision-induced dissociation and theory. *Int. J. Mass Spectrom.* **227**, 47–62, (2003).
- [141] P. E. Maslen R. Parson J. Faeder, N. Delaney. Modeling structure and dynamics of solvated molecular ions: Photodissociation and recombination in $\text{I}^- (\text{CO}_2)_N$. *Chem. Phys.* **239**, 525–547, (1998).
- [142] P. Senet, L. Henrard, Ph. Lambin, A. A. Lucas. A one parameter model of the UV spectra of carbon. Progress in fullerene research, International Winterschool on electronic properties of novel materials, Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, World Scientific (1994).
- [143] Y. Li, S. V. Rotkin, U. Ravaioli. Electronic response and bandstructure modulation of carbon nanotubes in a transverse electrical field. *Nano Lett.* **3**, 183-187, (2003).
- [144] D. A. G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636-679, (1935).
- [145] J. C. M. Garnett, Ph. Trans. *Royal Soc. London A* **203**, 385, (1904).
- [146] M. Grujicic, G. Gao, W.N. Roy, A computational analysis of the carbon-nanotube-resonant-circuit sensors. *Appl. Surf. Sci.* **229**, 316-323, (2004).
- [147] N. Chakrapani, Y. M. Zhang, S. K. Nayak, J. A. Moore, D. L. Carroll, Y. Y. Choi, P. M. Ajayan. Chemisorption of Acetone on Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **107**(35), 9308-9311, (2003).
- [148] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221-2295, (1916).
- [149] J. P. Lu. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys. Rev. Lett.* **79**(7), 1297-1300, (1997).
- [150] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. Elastic properties of C and $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **80**(20), 4502-4505, (1998).
- [151] D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire. Energetics of nanoscale grafitic tubules. *Phys. Rev. B* **45**(21), 12592-12595, (1992).
- [152] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.* **76**(14), 2511-2514, (1996).
- [153] C. F. Cornwell, L. T. Wille. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression. *Solid State Commun.* **101**(8), 555-558, (1997).
- [154] G. Gao, T. Çagin, W. A. Goddard. Energetics, structure, thermodynamic and mechanical properties of nanotubes. *Nanotech.* **9**(3), 183-191, (1998).
- [155] V. N. Popov, V. E. Van Doren. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**(4), 3078-3084, (2000).
- [156] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen. Nanometre-size tubes of carbon. *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1025-1062, (1997).

- [157] Z. L. Wang, P. Poncharal, W. A. de Heer. Nanomeasurements of individual carbon nanotubes by in situ TEM. *Pure Appl. Chem.* **72**(1-2), 209-219, (2000).
- [158] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett* **82**(5), 944-947, (1999).
- [159] Y. Guo, W. Guo. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 805-811, (2003).
- [160] Y. Wei, C. Xie, K. A. Dean, B. F. Coll. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **79**(27), 4527-4529, (2001).
- [161] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science* **269**, 1550-1553, (1995)
- [162] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* **42**(15), 9458-9471, (1990).
- [163] A.V. Petukhov, A. Fasolino. Reconstructions of Diamond (100) and (111) Surfaces: Accuracy of the Brenner Potential. *Phys. Stat. Sol. (a)* **181**(1), 109-114, (2000).
- [164] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, F. Banhart. Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **66**, 245403-1-6, (2002).
- [165] M. Huhtala, A. Kuronen, K. Kaski. Computational studies of carbon nanotube structures. *Comput. Phys. Comm.* **147**, 91-96, (2002).
- [166] P. Reinbold. Propriétés élastiques des nanotubes. *Mémoire de Licence - FUNDP Namur*, 14-17, (1998).
- [167] J. Che, T. Çağyn, W. A. Goddard. Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential. *Nanotech.* **10**, 263-268, (1999).
- [168] M. J. D. Powell. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The Computer Journal* **7**(2), 155-162, (1964).
- [169] G. Zhou, W. Duan, B. Gu. First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett.* **333**, 344-349, (2001).
- [170] Z. Xin, Z. Jianjun, O.-Y. Zhong-can. Strain energy and Young's modulus of single-walled carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory. *Phys. Rev. B* **62**(20), 13692-13696, (2000).
- [171] A. Haar. Zur Theorie der orthogonalen funktionen-systeme. *Math. Ann.* **69**, 331-371, (1910).
- [172] D. Gabor. Theory of communication. *J. IEE. London* **93**, 429-457, (1946).
- [173] A. P. Calderón, A. Zygmund. Local properties of solutions of elliptic partial differential equations. *Studia Math.* **20**, 171-227, (1961).
- [174] P. J. Burt, E. H. Adelson. The laplacian pyramid as a compact image code. *IEEE Trans. Comm.* **31**, 532-540, (1983).

- [175] A. Grossmann, J. Morlet. Decomposition of hardy function into square integrable wavelets of constant shape. *SIAM J. Math. Anal.* **15**, 723-736, (1984).
- [176] A. Grossmann, J. Morlet, T. Paul. Transforms associated to square integrable group representations, I and II. *J. Math. Phys.* **26**, 2473-2479, (1985).
- [177] Y. Meyer. Ondelettes et fonctions splines. Séminaire EDP, Ecole Polytechnique, Paris, (décembre 1986).
- [178] Y. Meyer. Principe d'incertitude, base hilbertiennes et algèbres d'opérateurs. Séminaire Bourbaki, 662, (1985-1986).
- [179] S. Mallat. Multiresolution representation and wavelets. PhD Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphie, (1988).
- [180] S. Mallat. A theory for multiresolution signal decomposition: the wavelet representation. *IEEE Pattern Anal. and Machine Intell.* **11**(7), 674-693, (1989).
- [181] S. Mallat. Multiresolution approximation and wavelets. *Trans. Am. Math. Soc.* **315**, 69-88, (1989).
- [182] I. Daubechies. Orthonormal bases of compactly supported wavelets. *Comm. Pure Appl. Math.* **41**, 906-996, (1988).
- [183] I. Daubechies. Ten lectures on wavelets. *CBMS-NSF Regional Conf. Series in Appl. Math.* **61**, ed. Society for Industrial & Mathematics, Philadelphia, PA, ISBN: 0-89871-274-2; (May 1992).
- [184] A. Cohen, I. Daubechies, J. C. Feauveau. Biorthogonal basis of compactly supported wavelets. *Comm. Pure Appl. Math.* **45**, 485-560, (1992).
- [185] A. Cohen. Ondelettes, analyses multirésolution et traitement numérique du signal. Thèse de Doctorat, Université Paris IX, Dauphine, (1992).
- [186] A. Cohen, I. Daubechies, P. Vial. Wavelets on the interval and fast wavelet transforms. *Appl. Comp. Harmonic Anal. (ACHA)* **1**, 54-81, (1993).
- [187] A. Cohen, I. Daubechies, B. Jawerth, P. Vial. Multiresolution analysis, wavelets and fast wavelet transformson a interval. *CRAS Paris*, **A 316**, 417-421, (1993).
- [188] W. Sweldens. The lifting scheme: a construction of second generation of wavelets. *SIAM J. Math. Anal.* **29**(2), 511-546, (1998).
- [189] G. Beylkin, R. R. Coifman, V. Rohklin. Fast wavelet transforms and numerical algorithms I. *Comm. Pure and Appl. Math.* **43**, 141-183, (1991).
- [190] Y. Yan, T. Sakurai. New boundary integral equation representation for finite energy force-free magnetic fields in open space above the sun. *Solar Physics* **195**, 89-109, (2000).
- [191] S. Goedecker, O. V. Ivanov. Frequency localization properties of the density matrix and its resulting hypersparsity in a wavelet representation. *Phys. Rev. B* **59**, 7270-7273, (1999).
- [192] S. Goedecker. Linear scaling electronic structure methods. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085-1123, (1999).
- [193] E. Hernández, G. Weiss. A first course on wavelets. ed. CRC Press, NewYork, ISBN 0-8493-8274-2, (1996).

- [194] T. A. Arias. Multiresolution analysis of electronic structure: semicardinal and wavelet bases. *Rev. of Mod. Phys.* **71**(1), 267-310, (1999).
- [195] S. Goedecker. Wavelets and their application – for the solution of partial differential equations in physics. *Presse Polytechnique et Universitaire Romande*, Ed. Cahiers de Physique 4, (1998).
- [196] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, (1992).
- [197] Compaq Extended Math Library (CXML). Reference Guide. Compaq Computer Corporation, Houston, Texas, (Octobre 1999).
- [198] C. J. Tymczak, X.-Q. Wang Orthogonal Wavelet Bases for Quantum Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3654-3657, (1997)
- [199] S. Goedecker, F. Lançon, T. Deutsch. Linear scaling relaxation of the atomic positions in nanostructures. *Phys. Rev. B* **64**, 161102, (2001).
- [200] L. Pastor, A. Rodríguez, J. M. Espadero, L. Rincón. 3D wavelet-based multiresolution object representation. *Pattern Recognition* **34**, 2497-2513, (2001).
- [201] P. Schröder, W. Sweldens. Spherical wavelets: efficiently representing functions on the sphere. *SIGGRAPH 95 Conference Proceedings*, 161-172, (1995).

Titre : Transformée en ondelettes : applications aux propriétés diélectriques et mécaniques de nanostructures carbonées

Résumé :

Dans le but de modéliser la réponse d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbone à divers gaz polarisables ou non (A. M. Rao, Clemson University), nous utilisons un modèle d'interactions dipolaires normalisé avec des polarisabilités anisotropes localisées sur les atomes de carbone. Nous montrons que ce modèle, calibré pour retrouver les polarisabilités expérimentales des fullerènes, donne des lois phénoménologiques vraisemblables pour la polarisabilité des nanotubes. De plus, il rend très bien compte des résultats de Rao *et al.*, ce qui laisse espérer le développement d'un capteur à la fois très sensible et sélectif.

Nous modélisons ensuite la déflexion à l'équilibre de nanotubes de carbone mono-parois fixés à une extrémité et soumis à un champ électrique statique et uniforme. Un modèle de poutre cylindrique creuse à contrainte localisée, lisse bien les courbes obtenues pour de faibles déflexions, avec toutefois un module d'Young effectif inférieur aux valeurs expérimentales, contrairement à un accord pour la déflexion purement mécanique. Ceci montre l'intérêt d'une optimisation atomistique pour l'étude des nanosystèmes électromécaniques (NEMS).

Enfin, nous développons un algorithme permettant de résoudre le système matriciel décrivant les interactions dipolaires d'un nanotube, par transformée en ondelettes, puis utilisation d'un algorithme de matrices creuses. Nous montrons que un niveau de décomposition maximal, les résultats sont déjà bien meilleurs que pour l'algorithme standard, en terme de temps de calculs ou de taille de mémoire vive utilisée. Ceci nous laisse néanmoins entrevoir la possibilité de traiter des systèmes encore plus proches de l'expérience.

Mots clés : nanotube - fullerène - dipôle induit - polarisabilité - permittivité - électromécanique - module d'Young - ondelette

Title: Wavelet transform: applications to the dielectric and mechanical properties of carbon nanostructures

Abstract:

In order to model the response of a gas sensor containing carbon nanotubes to various polarizable gases (A. M. Rao, Clemson University), we use a renormalized dipolar interaction model with anisotropic polarizabilities localized on the carbon atoms. This model, calibrated to find the experimental polarizabilities of fullerenes, gives plausible phenomenologic laws for the polarizabilities of carbon nanotubes. Moreover, it reproduces very well the results of Rao *et al.*, which points towards the development of a sensor both very sensitive and selective.

Then, we model the deflection at equilibrium of single-walled carbon nanotubes fixed at one end and subjected to a static and uniform electric field. A cylindrical beam model with localised constraint fits well the curves obtained for weak deflections, with however an effective Young's modulus lower than the experimental values, contrary to a good agreement in the case of the purely mechanical deflection of the tubes. This shows the interest of an atomistic simulation for the study of the Nano ElectroMechanical Systems.

Finally, we develop an algorithm to solve the matrix system describing the dipolar interactions of a nanotube by wavelet transform, and an algorithm specific for sparse matrices. Thus we show that for a maximal decomposition level, results are much better than for the standard algorithm in term of computing time or RAM size used. Indeed, this opens new possibilities to deal with bigger systems closer to experiment.

Key words: nanotube - fullerene - induced dipole - polarizability - permittivity - electromechanical - Young modulus - wavelet