Propriétés Electro-mécaniques des Nanotubes de Carbone

Zhao Wang

▶ **To cite this version:**

Zhao Wang. Propriétés Electro-mécaniques des Nanotubes de Carbone. Physique mathématique [math-ph]. Université de Franche-Comté, 2008. Français. NNT : . tel-00352725

HAL Id: tel-00352725
https://theses.hal.science/tel-00352725

Submitted on 13 Jan 2009

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.

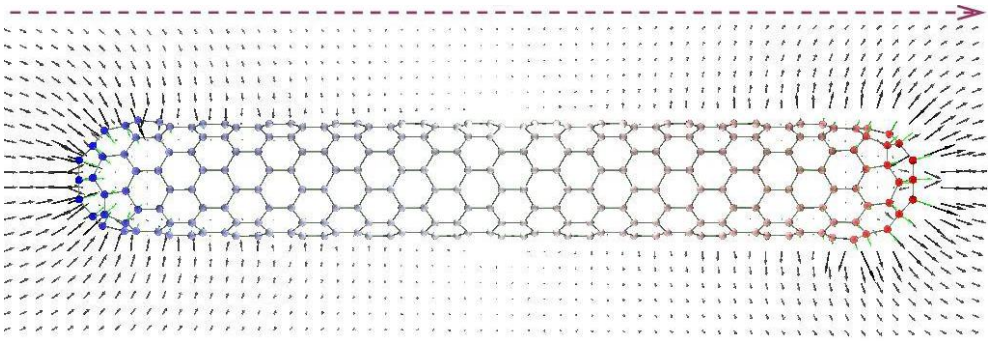
Propriétés Électro-mécaniques des Nanotubes de Carbone

Thèse de Doctorat

par

Zhao WANG

2008



Institut UTINAM

U.F.R. des Sciences et Techniques

Université de Franche-Comté

Latex source files of this thesis can be found in :
wangwzhao.googlepages.com

N° d'ordre : Année 2008

THÈSE

présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

Spécialité Physique

Propriétés électro-mécaniques des nanotubes de carbone

par

Zhao WANG

Soutenue le 18 September 2008, devant le Jury :

Président	Jean Dijon	Directeur de recherche CEA, Grenoble
Rapporteurs	Alain Bosseboeuf	Directeur de recherche à l'Université Paris XI
	Thierry Mélin	Chargé de Recherche CNRS, Lille
	Francisco Torrens Zaragozá	Chercheur Senior à l'Université de Valencia, Spain
Examinateurs	Stéphane Meunier	Chargé de Recherche CNRS, Strasbourg
	Bernard Dulmet	Professeur, LCEPE, ENSMM, Besançon
	Michel Devel	M.C., Institut UTINAM, UFC, Besançon

Résumé

Le but de cette thèse était de modéliser la réponse mécanique de nanotubes de carbone à des champs électriques. Nous avons commencé par utiliser le potentiel AIREBO dans des simulations de dynamique moléculaire afin d'étudier l'élasticité non-linéaire et la limite de déformation en torsion de divers nanotubes, en fonction de leur longueur, rayon et chiralité. Nous trouvons notamment que le module d'Young effectif des tubes décroît d'autant plus vite que la chiralité est faible. D'autre part, nous montrons que la limite de l'énergie stockable par atome lors de la torsion d'un tube est d'autant plus grande que le diamètre est petit.

Nous modélisons ensuite, de façon atomistique, la distribution surfacique de charge électrique sur des nanotubes de carbone possédant une charge nette. Nous retrouvons notamment l'effet de pointe classique avec un très bon accord quantitatif avec des résultats expérimentaux obtenus par microscopie à force électrostatique.

Par combinaison des méthodes utilisées dans les études précédentes, nous simulons la déflection de nanotubes semi-conducteurs et métalliques par un champ électrique extérieur, dans une configuration de type interrupteur moléculaire. L'effet des caractéristiques géométriques des tubes et du champ sur cette déflection ont été systématiquement étudiés.

En outre, nous avons vu que des simulations de dynamique moléculaire avec le potentiel AIREBO permettent de retrouver quantitativement les énergies expérimentales d'adsorption du benzène, du naphtalène et d'anthracène sur le graphite. Ce type de simulation nous permet d'avancer sur la voie de la compréhension de la sélectivité de l'adsorption de certaines molécules surfactantes à plusieurs cycles benzéniques sur des nanotubes de chiralité donnée.

Acknowledgment

I would like to thank M. Devel and B. Dulmet for their guidance to the "*nano-world*" during my D.Phil. period at the UTINAM Institute. They created the freedom for me to do what I thought was best, while giving me opportunities to make the most out of my years in Besançon. I benefited a lot from the Ph. D work of R. Langlet. I want therefore to gratefully thank her.

Besides my advisors, I would like to thank the reviewers of my thesis : A. Bosseboeuf, F. Torrens Zaragozá and T. Mélin, for their detailed reports on this thesis. The quality of the manuscript is definitively improved thanks to their comments. My sincere gratitude also goes to the rest of my thesis committee : J. Dijon and S. Meunier. I am particularly grateful that T. Mélin and S. Meunier took the job of being my Postdoc promoters.

People in my institute helped me during my scientific explorations. I feel privileged to thank all of them and particularly the following researchers for both their insightful comments and the enjoyable discussions that I had with them :

J.-M. Vigoureux, P. Hoang, F. Moulin, C. Thomas, V. Pouthier, C. Ramseyer, B. Honvault, P. Sylvain, C. Girardet, E. Prunelé de. I want equally to thank the administrative and technique supports from A.-M. Greset, C. Héritier and A. Larbi.

A special thank goes to Dr. S. J. Stuart in Clemson University. The high efficiency and accuracy of his AIREBO code saved a lot of time for our research. I have also had great pleasure to collaborate with M. Zdrojek, T. Mélin, S. Meunier and P. Hoang.

Of course, this research would not have been possible without the financial support of the Region of Franche-Comté. I also enjoyed several international conferences and comfortable journeys in these three years. For these I would like to acknowledge the financial support from the CNRS GDR-E, the Doctoral School of Louis Pasteur in UFC and the European Commission.

My family and friends are thanked for their love, understanding and friendship. In particular I am grateful for active supports from A. and J.-L. Cabanes and Y. Lanteri.

Zhao WANG
A Besançon
13 janvier 2009

Table des matières

Acknowledgements **vii**

1 Introduction **1**
1.1 Questions . . . 1
1.2 Idées . . . 1
1.3 Plan du manuscrit . . . 3
1.4 Avertissement . . . 4

2 Les Nanotubes de Carbone - Généralités **5**
2.1 Paramètres géométriques caractéristiques . . . 6
2.2 Propriétés électroniques . . . 9
2.3 Propriétés mécaniques . . . 11
2.4 Propriétés électrostatiques . . . 13
2.5 Propriétés électromécaniques . . . 15
2.6 NEMS à base de CNTs . . . 18

3 Simulation de Propriétés Mécaniques des CNTs **23**
3.1 Techniques de minimisation d'énergie . . . 26
3.2 Simulation de dynamique moléculaire . . . 33
3.3 Description du potentiel AIREBO . . . 34
3.4 Élasticité non-linéaire de nanotubes . . . 38
3.5 Limite de déformation en torsion de CNTs . . . 46

4 Propriétés Électrostatiques **57**
4.1 Principe de la méthode charges-dipôles . . . 58
4.2 Accumulation de charges électriques . . . 65
4.3 Autres propriétés liées aux charges . . . 75

4.4 conclusion 84

5 Propriétés Électromécaniques **87**
5.1 Calcul de la force électrostatique 89
5.2 déflexions de CNTs semi-conducteurs 92
5.3 déflexions des CNTs métalliques 103
5.4 Conclusions 113

6 Sélection de Nanotubes par Différences d'Adsorption **115**
6.1 Introduction 115
6.2 Conditions de simulation 118
6.3 Résultats 120
6.4 Conclusion 129

7 Conclusions et Perspectives **131**

A Interatomic forces calculations using AIREBO potential **137**

Bibliography **141**

Table des abbréviations

- AFM : microscopie à force atomique
- AIREBO : (“adaptive intermolecular reactive bond order”)
- CNT : nanotube de carbone
- CVD : dépôt chimique en phase vapeur
- DDA : Dipole-Dipole Approximation
- DFT : théorie de la fonctionnelle densité
- DWCNT : nanotubes (de carbone) double-parois
- EFM : microscope à balayage à force électrostatique
- HOMO : orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
- HR-TEM : microscope électronique par transmission à haute résolution
- LUMO : orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
- MC : méthode de Monte-Carlo
- MD : dynamique moléculaire
- MEMS : systèmes microélectromécaniques
- MWCNT : nanotubes (de carbone) multi-parois
- NEMS : systèmes nanoélectromécaniques
- NVT : ensemble canonique

- REBO : (“reactive empirical bond order”)
- STM : microscopie à effet tunnel
- SWCNT : nanotubes (de carbone) mono-parois
- TD-DFT : théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps
- TEM : microscopie électronique par transmission
- UTR : valeur maximale du taux de torsion

Chapitre 1

Introduction

1.1 Questions

Comment les nanotubes de carbone (CNTs) se comportent-ils dans un champ électrique extérieur ? Quelle est la relation entre l'intensité de ce champ extérieur et l'amplitude des déformations du tube ? Quels sont les effets des caractéristiques géométriques des tubes sur leur réponse aux champs électriques ? Ces questions encore ouvertes sont cruciales pour le développement de nouveaux systèmes nanoélectromécaniques (NEMS) à base de CNTs. Cette thèse traite tout d'abord des propriétés mécaniques et électriques des CNTs [1] et du couplage entre ces propriétés. Elle se termine par une extension vers la description de la physisorption de molécules à plusieurs cycles benzéniques sur des CNTs libres de se déformer, afin de comprendre ces interactions qui pourraient permettre de sélectionner des CNTs de même caractéristiques géométriques. Cette étape de sélection est d'ailleurs fondamentale pour la plupart des applications des CNTs.

Il s'agit là d'études assez pluridisciplinaires visant à aider à la conception et au développement de NEMS basé sur des CNTs, tels que de futures générations de mémoires informatiques, de capteurs, de transducteurs ou d'actionneurs [2, 3]. D'autres applications pour l'optimisation de certaines méthodes de fabrication [4, 5, 6], de séparation [7] ou d'électromanipulation [8] sont également possibles.

1.2 Idées

D'une part, les forces électrostatiques agissant sur un CNT dépendent de ses caractéristiques géométriques et physiques par l'intermédiaire des phénomènes de polarisation de la matière, d'autre part la réponse du CNT, c'est-à-dire la déformation induite par le champ, dépend de la résistance mécanique du CNT. Il sera donc nécessaire de mélanger électromagnétisme et élasticité pour décrire ces phénomènes dans la matière. Le problème est que ce sont des théories principalement développées dans le

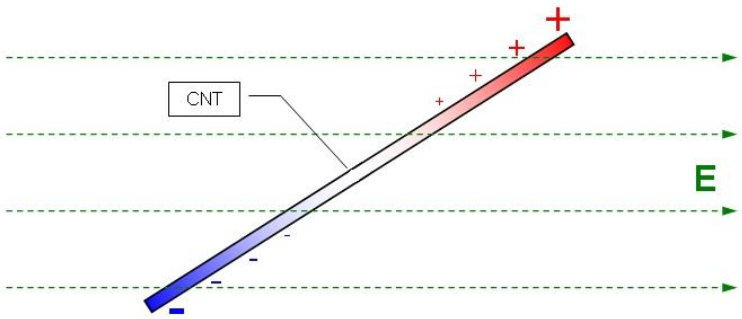


Figure 1.1 – *Polarisation d'un CNT métallique neutre dans un champ électrique externe* $\boldsymbol{E}$. *Le champ tend à déplacer les distributions de charges de signes opposés en sens inverse. Pour des tubes métalliques, cela peut résulter en un déplacement "macroscopique" d'électrons vers une extrémité du nanotube et donc à l'apparition de charges nettes positives à l'autre extrémité. Les couleurs sont proportionnelles à la densité locale de charges électriques effectives.*

cadre de la physique des milieux continus, alors que nous souhaitions nous intéresser à des nanotubes de carbone décrits atome par atome, donc de manière discontinue ! Il nous a toutefois été possible de nous "hisser sur les épaules des géants qui nous ont précédés" en exploitant des travaux précédents sur la description atomistique de ces phénomènes.

En effet, la description atomistique de la polarisation de la matière est un vieux problème de la physique qui s'est renouvelé vers le début des années 1970, grâce à la possibilité de faire des calculs sur ordinateur. Ainsi, en 1972, Applequist et Fung [9] ont remis au goût (informatique) du jour, un modèle de description de la polarisation de molécules complexes par des polarisabilités dipolaires déjà bien développé au début du siècle par Silberstein [10, 11, 12]. Dans ce modèle (que nous qualifierons ensuite de modèle "dipôle seul"), les atomes sont traités comme des points polarisables. Notons en passant qu'un modèle très similaire (appelé DDA pour Dipole-Dipole Approximation) a été développé à la même époque pour les besoins de l'astronomie [13] et a connu des développements considérables [14]. Ce type de modèle n'utilisant que des dipôles a ensuite été adapté pour inclure une charge induite sur chaque atome [15] (modèle "charge-dipôle"), ce qui permet, en calculant de façon auto-cohérente toutes ces charges induites, de simuler le comportement de charges libres. Plus récemment, Mayer *et al.* ont réglé élégamment les problèmes de divergences de ces modèles dus à l'énergie propre des dipôles et des charges et donnés les valeurs de paramètres correspondants pour des atomes de carbone faisant partie de cycles avec des doubles-

liaisons conjuguées [16, 17, 18, 19, 20]. Ce type de modèle a obtenu succès dans le domaine des fullerènes et des nanotubes de carbone tant par des auteurs venant de la biochimie (par exemple : [21, 22, 23, 24, 25]) que de la physique (par exemple : [26, 18, 20, 27, 28]).

Les propriétés mécaniques des CNTs ont quant à elles été intensivement étudiées depuis quinze ans tant théoriquement qu'expérimentalement [29]. Nous avons pour notre part utilisé le potentiel AIREBO [30] ("adaptive intermolecular reactive bond order") pour calculer aussi bien l'énergie potentielle des liaisons covalentes dans les CNTs que l'énergie des interactions de type van der Waals entre atomes de carbone et d'hydrogène de molécules différentes. Ce modèle est une évolution de modèles de pseudo-potentiel multi-corps utilisant une "fonction de l'ordre de la liaison (bond order function)" pour décrire non seulement la force de liaisons établies en fonction de l'environnement des deux atomes participant à la liaison, mais aussi de décrire la rupture ou l'établissement de ces liaisons [31, 32]. Ce type de modèles, paramétré pour les atomes de carbone faisant partie d'un ensemble de double-liaisons conjuguées [33, 34], a été utilisé avec beaucoup de succès dans des études théoriques sur les propriétés mécaniques et thermiques de CNTs [35, 36]. Notons enfin qu'une caractéristique importante du modèle AIREBO est sa capacité à traiter des systèmes avec plus de 10000 atomes. Ceci était très important pour nous car il n'était pas possible d'utiliser des conditions aux limites périodiques selon l'axe du tube lorsque celui-ci est courbé par un champ électrique extérieur, ce qui poserait problème pour l'utilisation de codes *ab-initio*.

1.3 Plan du manuscrit

Avant d'étudier le couplage entre effets électriques et mécaniques sur un CNT, nous avons élaboré (et validé par comparaison avec des résultats de la littérature) deux codes différents : l'un pour calculer des forces électrostatiques induites, soit avec un modèle utilisant seulement des dipôles pour les nanotubes semi-conducteurs, soit avec un modèle charges-dipôles pour les nanotubes métalliques ; l'autre pour la modélisation des déformations mécaniques des nanotubes. Nous avons ensuite couplé les deux dans des codes d'optimisation géométrique et de dynamique moléculaire. Ceci nous a permis à chaque étape d'envisager des applications qui seront décrites ci-après.

L'organisation des chapitres de cette thèse est donc la suivante :

Chapitre 2 : brève introduction aux propriétés physiques et mécaniques des CNTs,

ainsi qu'à leurs applications, déjà publiées, dans des systèmes électromécaniques.

Chapitre 3 : présentation du principe de nos simulations à l'échelle atomique des propriétés mécaniques des CNTs, utilisant le potentiel AIREBO. Applications à la caractérisation du comportement élastique non-linéaire des CNTs et à leurs déformations en torsion.

Chapitre 4 : présentation du modèle charge-dipôle et application à des études concernant la réponse de fagots de tubes ou de tubes multi-parois à un champ extérieur. Etudes de la répartition de charges sur des tubes possédant une charge nette. Les résultats de cette dernière étude sont comparés assez finement avec des données expérimentales communiquées par M. Zdrojek et T. Mélin.

Chapitre 5 : études des déformations de nanotubes de carbone mono-parois, induites par des champs électriques extérieurs. L'influence de l'intensité et de la direction des champs et de la géométrie des tubes sur l'amplitude de la déflexion est examinée d'abord pour des SWCNTs semi-conducteurs puis pour des CNTs métalliques mono- ou multi-parois. L'effet d'électrostriction est également discuté.

Chapitre 6 : études de l'adsorption de plusieurs molécules organiques sur la surface de SWCNTs différents, en vue de comprendre le mécanisme de la sélectivité de ces molécules vis à vis de SWCNTs de structures atomiques différentes. Il s'agit là d'études concernant la séparation de CNTs déjà synthétisés, selon leur chiralité, en collaboration avec des expérimentateurs strasbourgeois.

1.4 Avertissement

Nous avons pris la liberté d'introduire dans les paragraphes concernés, les manuscrits (en anglais) de nos articles publiés ou soumis sur ces sujets. Nous espérons que le lecteur ne nous en tiendra pas trop rigueur.

Chapitre 2

Les Nanotubes de Carbone - Généralités

Si Christophe Colomb n'avait rien découvert, Kennedy serait toujours vivant.

Francis Blanche

Depuis leur identification en 1991 [37], les nanotubes de carbone (notés CNTs dans la suite, pour "Carbon NanoTubes") ont beaucoup fait parler d'eux tant dans des journaux scientifiques que "grand public". En effet, leur combinaison des caractéristiques géométriques et électroniques très particulières provoquent des propriétés mécaniques, thermiques et électroniques exceptionnelles menant à beaucoup d'applications potentielles [38, 1]. Ils sont légers, mécaniquement résistants, mais aussi flexibles, chimiquement relativement inertes et donc biocompatibles et stables dans une grande gamme de température. Ils se présentent soit sous forme de tubules coaxiaux (nanotubes multi-parois, noté MWCNTs ci-après pour "Multi-Walled Carbon NanoTubes") avec un nombre de parois variables, soit sous forme d'un seul tube (nanotubes mono-parois, noté SWCNTs pour "Single-Wall Carbon NanoTubes") (*cf.* Figure 2.1).

Suivant leur axe, les CNTs constituent le matériau le plus rigide actuellement connu, avec un module de Young axial d'environ 1 TPa et une contrainte de traction maximale d'environ 60 GPa [35]. Ceci résulte de la valeur très élevée de l'énergie covalente des liaisons carbone-carbone du fait de double-liaisons conjuguées entre atomes de carbone dans un état d'hybridation quasi-sp^2. Comme la conductivité thermique des CNTs est également très élevée (environ 4000 W/(m.K)) [39, 40], les CNTs constituent actuellement des candidats très sérieux pour constituer des matériaux composites multifonctionnels ultra-résistants [41].

Comme on le verra plus tard, les propriétés électriques des CNTs dépendent fortement du détail de leur structure atomique. Certains sont métalliques ou quasi-métalliques, d'autres semi-conducteurs. Théoriquement, la densité de courant élec-

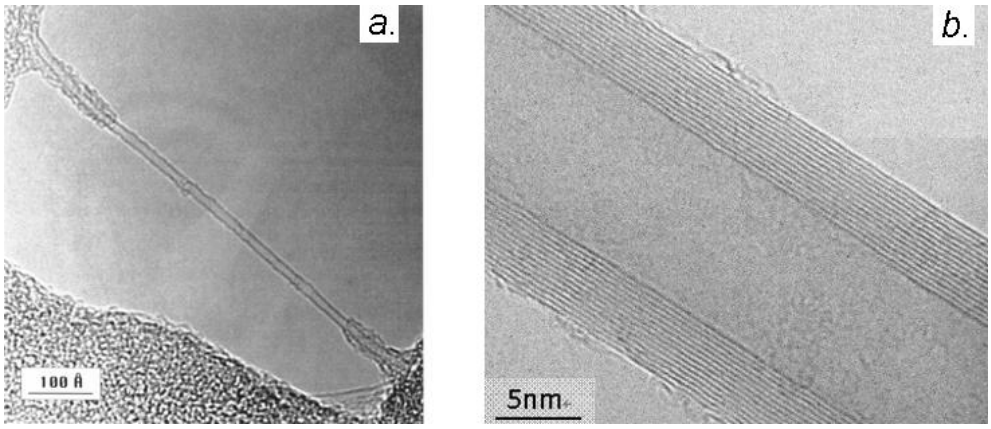


Figure 2.1 – *(a) Image d'un SWCNT par microscopie électronique par transmission (TEM) (Source : IBM research). (b) Image TEM d'un MWCNT (Source : Endo lab.).*

trique supportable par des nanotubes métalliques peut atteindre 10^9 A/cm^2 pour un transport quasi-balistique [42, 43, 44]. On envisage donc de les utiliser pour constituer des transistors à effet de champ [45, 44, 46], des (bio-)capteurs [47, 48, 49], des super-condensateurs [50, 51] ainsi que d'autres dispositifs de la nanoélectronique [52, 53]. De plus, leur géométrie quasi-monodimensionnelle provoque un effet de pointe très important lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques, ce qui facilite l'émission d'électrons [54, 55, 56]. Ils ont donc longtemps été envisagés pour des applications de type écrans plats avec même des prototypes fonctionnels, mais sont plutôt envisagés maintenant pour des applications de type klystron pour des usages médicaux.

Ces propriétés remarquables tant mécaniques qu'électriques font des nanotubes des candidats très intéressants pour la conception de nanosystèmes électromécaniques (noté NEMS pour "NanoElectroMechanical Systems"), ainsi que nous le verrons dans la dernière partie de ce chapitre.

2.1 Paramètres géométriques caractéristiques

Il est, théoriquement, possible de constituer un SWCNT en enroulant une feuillet de graphite (structure hexagonale en nid d'abeilles, formée d'atomes de carbone en hybridation sp^2) sur lui-même pour former un cylindre (*cf.* Figure 2.2). (Notons qu'un tel feuillet est appelé graphène et n'a été que très récemment isolé [57]. Le graphène peut être considéré comme une nouvelle forme stable du carbone. Il fait actuellement l'objet de beaucoup de travaux scientifiques.)

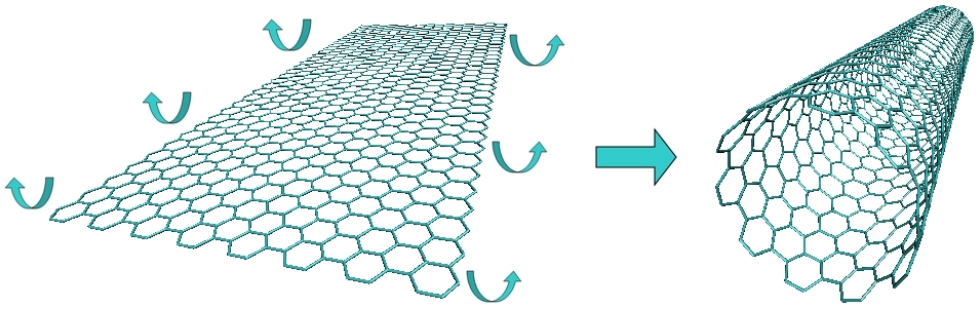


Figure 2.2 – *Enroulement d'une couche de graphite (à gauche) pour obtenir un SWCNT (à droite).*

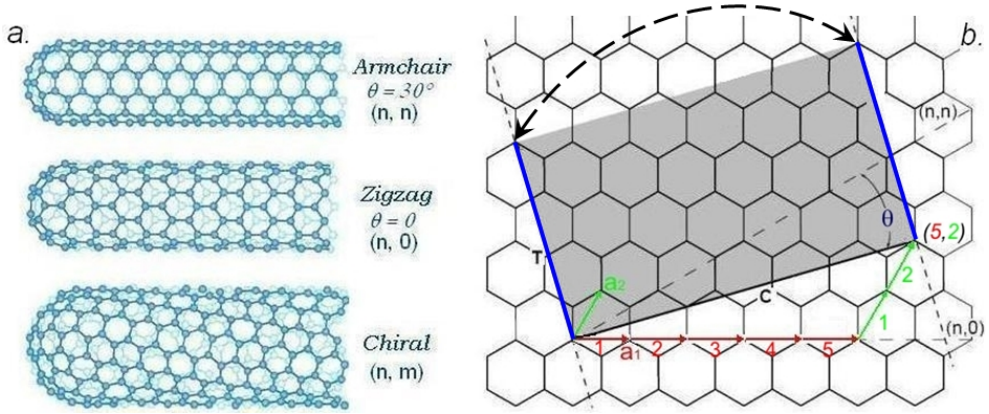


Figure 2.3 – *(a) Structures atomiques des trois types de base de SWCNTs : armchair, zigzag et chiral. (b) La zone grisée montre une partie de la feuille de graphite qui, après repliement d'une ligne bleue sur l'autre, donnera une période spatiale d'un SWCNT d'indices (5, 2). Le vecteur* $\boldsymbol{C}$ *de coordonnées* $n = 5$ *et* $m = 2$ *dans la base* $(\boldsymbol{a_1}, \boldsymbol{a_2})$ *de la structure plane d'une feuille de graphite est appelé vecteur chiral. Il caractérise ce qui devient la circonférence d'une section droite du tube. L'angle* θ *qu'il fait avec la direction de liaison carbone-carbone la plus proche est appelé angle chiral ou chiralité du nanotube. Le vecteur* $\boldsymbol{T}$ *caractérise la période spatiale du SWCNT le long de son axe.*

Les différentes manières dont la couche de graphite est enroulée définissent les différentes structures de SWCNTs. Ainsi que l'on peut le voir sur la Figure 2.3 (a), on distingue trois types de SWCNTs : armchair (le repliement se fait autour d'une direction perpendiculaire à des liaisons carbone-carbone), zigzag (le repliement se fait dans une direction parallèle à des liaisons carbone-carbone) et chiral (autres cas). La structure d'un SWCNT infini peut ainsi être représentée par un couple de nombres

entiers notée (n, m). Nous montrons dans la Figure 2.3 (b) que n et m dénotent le nombre de vecteurs unité $\boldsymbol{a}_1$ et $\boldsymbol{a}_2$ nécessaires pour former le vecteur caractéristique de l'enroulement.

On peut alors montrer que de ces indices et de la longueur $a = 0,249$ nm [1] des vecteurs unité (égale à $\sqrt{3}$ fois la distance carbone-carbone la plus petite) suffisant pour calculer toutes les caractéristiques géométriques d'un SWCNT infini. Ainsi, l'angle chiral θ peut être calculé en utilisant l'équation :

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \tag{2.1}$$

Le périmètre du tube est donné par :

$$C = a\sqrt{n^2+m^2+nm} \tag{2.2}$$

Le rayon de tube R est alors obtenu par $R = C/2\pi$. Expérimentalement, la valeur moyenne de R mesurée sur un échantillon dépend de la méthode de fabrication. Elle est en général plus petite que 2 nm pour un SWCNT mais peut atteindre plusieurs dizaines de nanomètres pour un MWCNT.

La longueur d'une période le long de l'axe du tube se calcule en fonction de la circonférence selon :

$$T = \sqrt{3}C/d_R \tag{2.3}$$

où d_R est le plus grand diviseur commun de $(2m+n)$ et de $(2n+m)$. Le nombre total d'atomes dans une période d'un SWCNT est alors donné par $4(n^2+m^2+nm)/d_R$.

Notons également, que même si les CNTs synthétisés sont souvent fermés par des structures approximativement hémisphériques, ils peuvent être ouverts par oxydation ou concassage. Enfin alors que les MWCNTs se retrouvent souvent isolés dans les produits de synthèse (*cf.* Figure 2.4 (a)), les SWCNTs eux se retrouvent plutôt sous forme de fagots de nanotubes (*cf.* Figure 2.4 (b)) [58].

Plus de détails sur la géométrie des CNTs ainsi que sur les propriétés qui lui sont directement liées peuvent être trouvés dans la revue récente de Barros *et al.* [59].

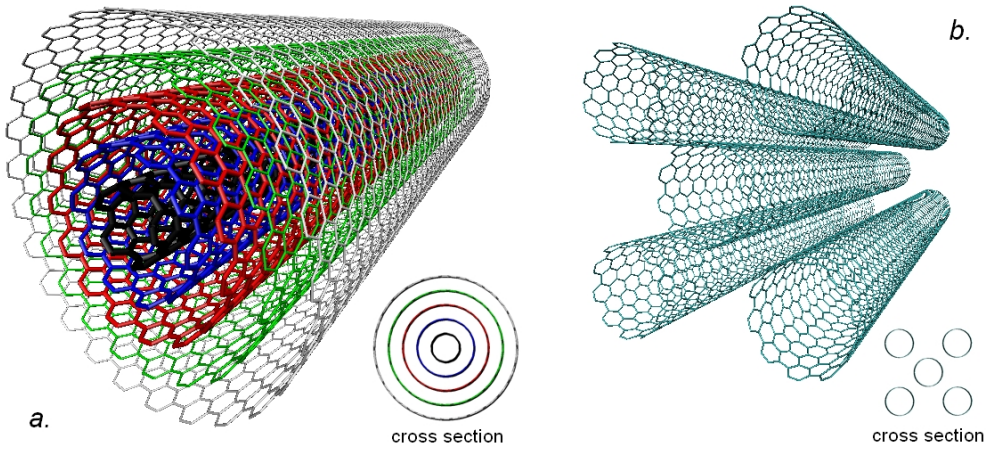


Figure 2.4 – *(a) Un MWCNT avec cinq parois "armchair" couches de carbone (5,5) @ (10,10) @ (15,15) @ (20,20) @ (25,25). (b) Exemple de fagot de CNTs avec cinq (10,10) SWCNTs.*

2.2 Propriétés électroniques

Lorsqu'un atome de carbone se rapproche d'un autre atome de carbone pour former une liaison chimique, ils passent tous les deux dans un état d'hybridation sp^2 dans un CNT. Les orbitales correspondant aux deux électrons $2s$ et aux deux électrons $2p$ de l'atome isolé se redistribuent selon 3 orbitales sp^2 (combinaisons linaires d'une orbitale s et de deux orbitale p_x et p_y), tandis que le dernier occupe une orbitale p_z (*cf.* dessin de gauche de la Figure 2.5). Les trois électrons sp^2 de chaque atome vont s'apparier avec des électrons de trois autres atomes pour former trois liaisons σ coplanaires et à 120 degrees les unes des autres qui correspondent à un recouvrement axial des orbitales. L'électron de l'orbitale p_z va plutôt se coupler avec l'électron p_z de l'un des 3 atomes participant aux liaisons σ, par le biais d'un recouvrement latéral des orbitales, pour donner une liaison appelée liaison π (*cf.* dessin de droite de la Figure 2.5).

La liaison covalente σ entre atomes de carbone est l'une des liaisons les plus fortes. Ce sont ces liaisons σ qui constituent le squelette des nanotubes de carbone et vont principalement conditionner leurs propriétés mécaniques. Comme un recouvrement latéral est moins efficace qu'un recouvrement axial, la liaison π est nettement plus faible que la liaison σ et influe donc beaucoup moins sur les propriétés mécaniques des nanotubes mono-parois. *E*n fait, dans le cas des nanotubes, l'hybridation des atomes de carbone n'est pas purement sp^2 puisque, la feuille graphitique étant courbée, les trois liaisons ne sont pas coplanaires. Les liaisons σ et π sont donc un peu mélangées. On négligera néanmoins ce phénomène en première approximation, tant que le rayon

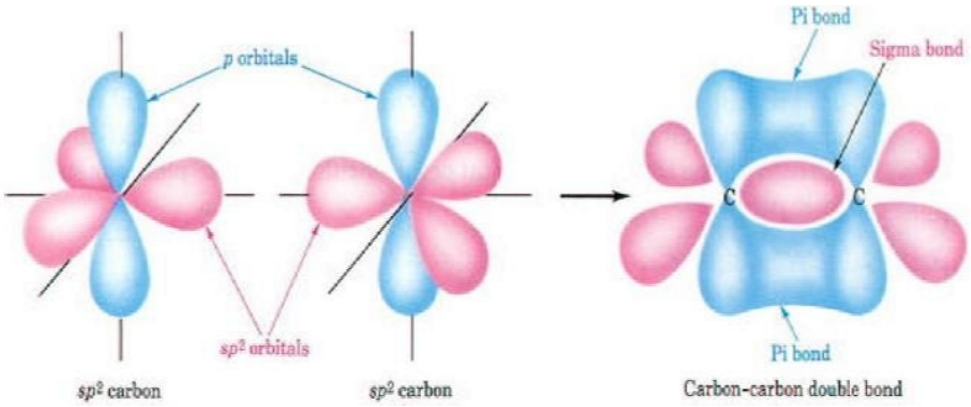


Figure 2.5 – *Représentation graphique de la double liaison entre deux atomes de carbone hybridés sp^2 dans le CNT (Source : S. Dohn Thesis).*

des tubes ne sera pas trop faible, ce qui sera la cas pour presque tous les nanotubes. Elles jouent néanmoins un rôle clef dans les interactions à plus longue distance entre couches dans les MWCNTs ou entre les tubes dans les fagots de SWCNTs, à cause de leur orientation perpendiculaire à la surface des tubes.

En ce qui concerne les propriétés électriques des nanotubes, les orbitales π et π^* se trouvant les plus proches du niveau de Fermi, ce sont elles qui vont se révéler les plus importantes. Les propriétés électroniques de transport de CNTs peuvent ainsi être comprises en utilisant la structure de bandes du graphène (un simple feuillet de graphite) restreinte, en première approximation, aux bandes π (orbitales moléculaires occupées de plus hautes énergie ou HOMO) et π^* (orbitales moléculaires inoccupées de plus basses énergie ou LUMO). Compte tenu de la symétrie d'ordre 6 des hexagones à la base du graphite, ces deux bandes ont la propriétés de se rejoindrent en six points équivalents de la première zone de Brillouin, appelés points K (sommets des hexagones de l'espace réciproque) (*cf.* Figure 2.6). Un feuillet de graphite est donc quasi-métallique.

Compte tenu de la fermeture de la feuille de graphène pour former un nanotube, on doit en plus imposer des conditions aux limites périodiques selon la circonférence du tube. Ceci restreint les valeurs de k_x et k_y possibles à des valeurs correspondant aux coordonnées de points situés sur des droites régulièrement espacées à rajouter sur la Figure 2.6 (a). Si certaines de ces droites passent par l'un au moins des points K, l'écart énergétique entre HOMO et LUMO (gap) reste nul et le nanotube est (en première approximation) métallique. Si ce n'est pas le cas, il est semi-conducteur. Comme la position et l'orientation de ces droites dans la première zone de Brillouin

dépend de l'orientation relative de la circonférence du tube et des liaisons carbone-carbone (c'est à dire aussi de l'orientation relative de l'axe du tube et des liaisons), le système pourra être métallique ou semi-conducteur selon l'orientation des liaisons par rapport à l'axe du tube. Ainsi, on peut prouver que des nanotubes avec certaines liaisons C-C parallèles à la circonférence (nanotubes "armchairs" (n, n)) seront toujours métalliques, tandis que les autres ne le seront (en première approximation) que si $(n - m)$ est un multiple de 3. La valeur du gap varie donc avec la chiralité du tube. Plus de détails à ce sujet peuvent être trouvés dans les livres sur les nanotubes ainsi que dans les revues récentes de Anantram *et al.* [3] sur les propriétés physiques des CNT dans le cadre de leur application à des dispositifs électroniques et de Charlier *et al.* [53] sur les propriétés électroniques et de transport des CNTs.

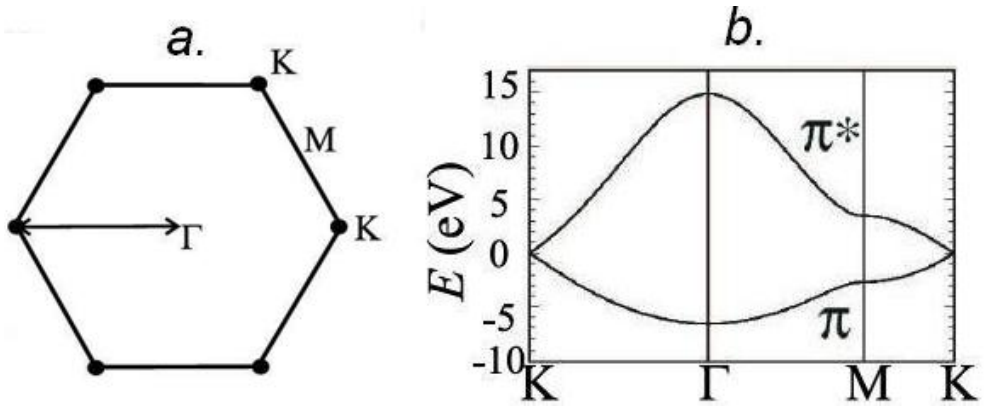


Figure 2.6 – *(a) Dénomination des points dans l'espace réciproque du graphène. (b) Diagramme de bande restreint aux bandes π et $\pi*$ d'un feuillet simple de graphite (graphène) [1].*

2.3 Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone mono-parois possèdent des propriétés mécaniques remarquables [60, 35, 36], puisque leur module de Young axial est de l'ordre de 1 TPa, ce qui place les CNTs en tête des matériaux quasi-monodimensionnels. Ceci laisse envisager de grands progrès pour la fabrication de fibres renforcées et légères, lorsque l'on arrivera à transférer les propriétés des tubes individuels à la matrice d'un composite. Notons tout de même que cette valeur de 1 TPa ne fait pas l'unanimité puisqu'elle dépend de la valeur adoptée pour l'épaisseur de la paroi. En effet, les mesures ne donnent pas directement le module d'Young mais plutôt son produit avec le moment d'inertie

géométrique de la section du tube ($I = \pi(R_{ext}^4 - R_{int}^4)/2$ qui fait intervenir l'épaisseur de la paroi. Même en faisant le choix courant de 0,34 nm pour cette épaisseur (puisque c'est la distance inter-plans dans le graphite), les expériences donnent des résultats s'étendant entre $0,40$ TPa et $1,8$ TPa. Pour ce faire, une grande variété de méthodes ont été employées : observation par microscopie électronique par transmission (TEM) de la déflexion de nanotubes [61, 62], de la déflexion d'un fagot de CNTs par une pointe de microscope atomique (AFM) [63, 64], de la friction entre nanotubes d'un fagot lorsque l'on appuie sur l'un des nanotubes suspendus avec une pointe AFM, par élongation entre 2 pointes d'AFM [65], par tirage de fagots de nanotubes [66, 67], ou encore par diffusion inélastique de la lumière [68]. A titre d'exemple, la Figure 2.7 ci-dessous montre deux pointes d'AFM tenant un CNT, pour en mesurer certaines constantes élastiques telles que le module de Young axial.

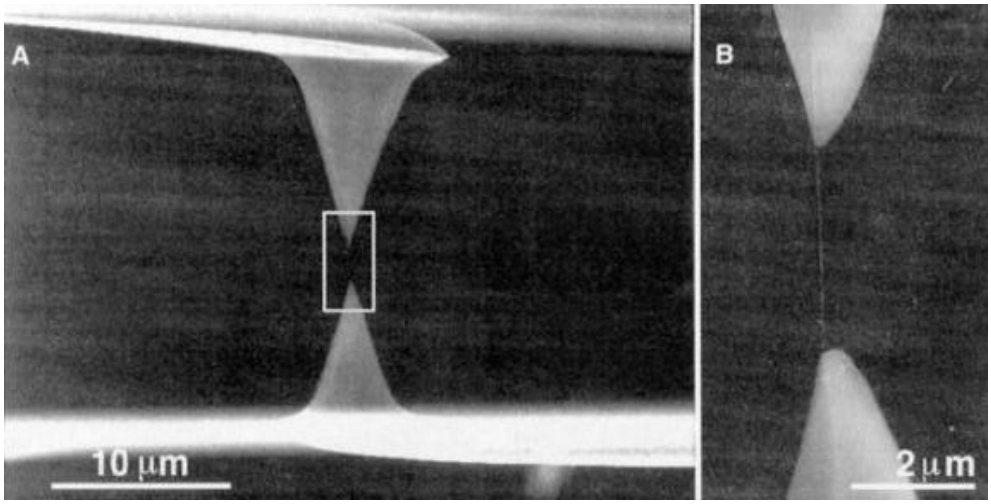


Figure 2.7 – *Image SEM de deux pointes d'AFM tenant un MWCNT (Source : Ref. [65]).*

Au point de vue théorique, le module de Young des CNTs a également fait l'objet de nombreuses études utilisant la dynamique moléculaire classique (MD) [69, 70, 71], la méthode des liaisons fortes [72] des simulations de type *ab initio* [73, 74], ou une approche de type mécanique structurelle [75]. Là aussi, il faut prendre garde à l'épaisseur utilisée pour la paroi pour éventuellement recalculer les modules d'Young donnés pour une même épaisseur de paroi (nous prendrons 0,34 nm en notant que d'autres valeurs telles que $0,0617$ nm [76] ont été utilisées [77] et qu'il a également été proposé de ne plus citer que des valeurs de module d'Young spécifique défini comme le module d'Young par épaisseur unité [78]. Les résultats varient alors entre $0,3$ à $1,5$ TPa, avec le plus grand nombre au voisinage de 1 TPa.

2.4 Propriétés électrostatiques

Les propriétés de réponse d'un nanotube à un champ électrostatique extérieur sont également fondamentales pour notre étude sur l'utilisation de CNTs pour construire des NEMS. La plupart des études sur ces propriétés sont de nature théorique et concernent la polarisabilité dipolaire. Certaines études expérimentales portant sur la répartition de charges déposées sur des nanotubes se sont également révélées très intéressantes pour nous.

Depuis 12 ans, la polarisabilité dipolaire des CNTs a fait l'objet de nombreuses études utilisant des modèles de type liaison forte [79, 80], théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [81, 82, 83], ou d'autres méthodes [84, 85, 86]. Compte-tenu des études antérieures faites au laboratoire, nous nous sommes cependant plutôt intéressés aux modèles de type interactions atomiques entre dipôles et charges ponctuels [22, 87, 25, 24, 16, 26, 28, 19]. Suite à ces études, nous savons maintenant que :

- la polarisabilité moléculaire statique des CNTs est anisotrope : il y a lieu de distinguer la polarisabilité axiale $\alpha_{//}$ de la polarisabilité transverse $\alpha_{\perp}$. Cette dernière est supposée être la même quelle que soit la direction radiale considérée.
- $\alpha_{//}$ est proportionnelle à la longueur (L) du tube pour les SWCNTs semi-conducteurs, mais augmente plus vite que cette longueur pour les SWCNTs métalliques, i.e. la polarisabilité axiale par unité de longueur diverge quand L tend vers l'infini pour des nanotubes métalliques. Elle tend vers la polarisabilité axiale par unité de longueur d'un tube métallique classique [88] dont le rayon serait 0,12 nm plus grand que celui du nanotube de carbone [79, 16].
- $\alpha_{\perp}$ est proportionnelle à la longueur du tube et au carré de son rayon pour tous les types de nanotubes et quasiment indépendante de la chiralité.
- $\alpha_{\perp}$ est en général complètement négligeable devant $\alpha_{//}$ à cause de la grande proportion de longueur/diamètre de CNTs utilisé dans des expériences. Ainsi, le moment de dipôle électrique moléculaire induit par le champ électrique est principalement le long de l'axe du tube dans la plupart des cas.
- La polarisabilité moyenne $\alpha = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{//})/3$ est beaucoup plus forte pour les CNTs métalliques de taille expérimentale que pour les semi-conducteurs de même taille et quasiment indépendante de la chiralité.
- Pour les MWCNTs et les faisceaux de CNTs, $\alpha_{//}$ est quasiment égal à la somme des $\alpha_{//}$ des éléments constitutifs, avec des effets de dépolarisation électrique

relativement faibles, qui dépendent de la distance entre les couches de carbone.

- Pour les MWCNTs, $\alpha_\perp$ est quasiment égal au $\alpha_\perp$ de la couche extérieure. Cet effet d'écrantage électrique est plus important dans les tubes métalliques que dans les tubes semi-conducteurs.

- Tous les résultats ci-dessus énoncés pour les polarisabilités statiques resteraient valables pour les polarisabilités dynamiques [85].

Du côté expérimental, Lu *et al.* [89] ont annoncé la première mesure expérimentale de polarisation de CNTs individuels à basses fréquences avec un microscope à force atomique modifié. Ils ont constaté que la polarisabilité transverse des CNTs est équivalente à celles de cylindres pleins continus avec une constante diélectrique d'environ 10, indépendemment du diamètre du tube et de la chiralité. Fagan *et al.* [90] ont mesuré la permittivité électrique de SWCNTs, en combinant spectroscopie d'absorption, mesures d'ellipsométrie en transmission et mesures de dispersion dépendante de la polarisation en spectroscopie Raman résonante. Ils obtiennent les parties réelles et imaginaires de la permittivité de SWCNTs semi-conducteurs alignés dispersés dans des films polymériques tendus.

Considérons maintenant la question de la distribution de charges statiques dans les CNTs. C'est une question importante pour ses applications en détection [91, 92, 93], en actionnement [94, 45], et particulièrement pour la conception de futurs éléments de mémoire par stockage de charge [95, 96, 97, 98, 99].

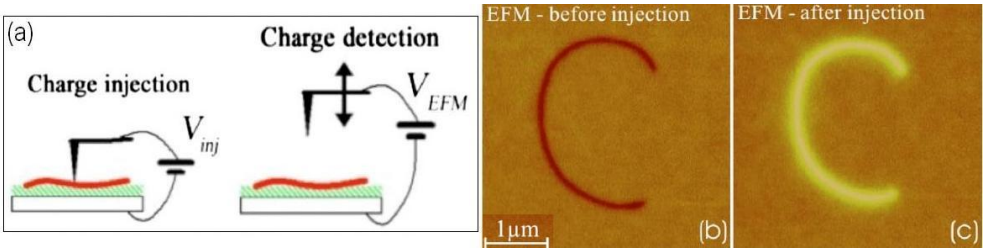


Figure 2.8 – *(a) Schémas illustrant le principe de l'expérience d'injection de charges [100]. (b) Image EFM image d'un CNT non chargé. (c) Image EFM du même CNT après injection de charge.*

Récemment, Zdrojek *et al.* [100, 101] ont étudié le processus de charge et de décharge de MWCNTs par des électrons, en utilisant un microscope à balayage à force électrostatique (EFM) (*cf.* Figure2.8) pour injecter des charges dans des MWCNTs

reposant sur une surface terminée par un film de silice. Paillet *et al.* [102] ont également examiné la distribution statique de charges injectées par EFM, mais pour des SWCNTs. Leurs résultats combinés montrent que les charges injectées se redistribuent uniformément le long des CNTs, sauf peut-être aux extrémités (qui sont assez difficiles à étudier expérimentalement compte tenu du diamètre terminal très élevé des pointes EFM : environ 100 nm), mais aussi qu'il n'est pas facile d'éviter que les charges ne passent vers la surface. Jespersen et Nygard ont par contre annoncé la prise au piège de charges (injectées par EFM) dans des boucles de CNTs [103]. Du côté théorie, Keblinski *et al.* [104] ont fait des calculs DFT pour simuler la distribution de charge sur de petits SWCNTs ouverts ou fermés et prédisent une augmentation très forte de la densité de charges sur un petit nombre d'atomes terminaux en accord avec l'image classique du pouvoir des pointes et avec des résultats semblables de Li et Chou, obtenus avec des calculs d'électrostatique classique [105].

Notons pour finir cette section que Mayer et Lambin [17] ont utilisé le modèle charges + dipôles ponctuels en interaction de Mayer [16, 26] pour calculer les forces électrostatiques agissant sur des CNTs placés à proximité de protrusions métalliques, en vue d'interpréter les expériences de séparation se tubes métalliques et semi-conducteurs par électrophorèse.

2.5 Propriétés électromécaniques

Comme nous le verront dans le section suivante, l'utilisation couplée des propriétés électriques et mécaniques des CNTs peut permettre de réaliser des nanosystèmes électromécaniques, mais cela peut aussi servir à orienter leur direction de synthèse [106, 4, 5, 6] ou à séparer les nanotubes suivant leur caractère semi-conducteur ou métallique [7, 107]. Notons à ce sujet que les CNTs métalliques peuvent passer de métalliques à semi-conducteurs lorsqu'ils sont soumis à des déformations [108, 109, 110].

La première démonstration visuelle de l'action mécanique d'un champ électrostatique sur des CNTs a été donnée par Poncharal *et al.* [111] en 1999 lorsqu'ils ont publié des images obtenues par microscopie électronique par transmission (TEM) de MWCNTs se tordant plus ou moins sous l'action d'un champ électrique plus ou moins fort. Comme on peut le voir sur la figure 2.9, la réversibilité de cet alignement des tubes sur un champ électrique extérieur (qui peut se comprendre au premier ordre comme l'alignement d'un dipôle sur un champ électrique) a ensuite été démontrée également de façon visuelle par Wei *et al.* [112] lors d'observations par microsco-

pie électronique à balayage (SEM). Cet alignement a également fait l'objet d'autres études expérimentales [113, 114, 107]. Il est également naturellement mis à profit dans les dispositifs à émission de champ utilisant des nanotubes pour lesquels il n'est pas besoin de synthétiser les nanotubes rigoureusement perpendiculairement au substrat puisque les valeurs de champ élevées utilisées pour déclencher l'émission d'électrons suffisent à relever les tubes et à les aligner. Toutefois, en utilisant un microscope électronique par transmission à haute résolution (HR-TEM), Bao *et al.* [115] ont observé qu'un champ électrique externe peut non seulement avoir cet effet d'alignement, mais aussi une influence sur la microstructure des CNTs pendant leur synthèse.

Inversement, plusieurs études [108, 116, 117] ont montré comment une déformation mécanique axiale des CNTs (produite par une pointe d'AFM) affecte leurs propriétés électriques intrinsèques. Stampfer *et al.* [118] ont montré comment on pouvait utiliser ce phénomène pour réaliser un capteur de déplacement. Hall *et al.* [119] ont quant à eux apporté la preuve expérimentale d'un effet électromécanique causé par une déformation non plus axiale, mais de torsion, dans des SWCNTs. Dans le même article, ils donnent aussi les premières mesures de piezorésistivité dans un NEMS à base de CNTs.

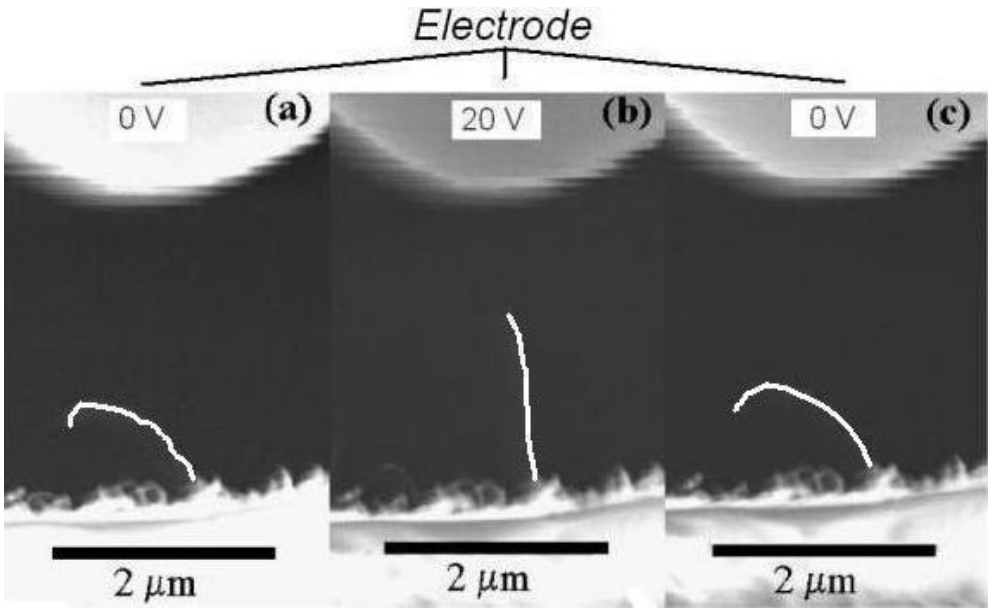


Figure 2.9 – *déflexion réversible d'un CNT induite par un champ électrique. (Source : Ref. [112])*

Du côté théorie, Guo et Guo [120] ont effectué des calculs de dynamique molécu-

laire quantique à 300 K, pour examiner les propriétés électriques et mécaniques de SWCNTs ouverts soumis à une tension axiale ou à un champ électrique. Ils trouvent notamment que les propriétés électroniques des tubes peuvent effectivement être affectées par ces sollicitations. De plus, le mécanisme de rupture n'est pas le même dans ces deux cas : sous champ électrique, la rupture commence par les atomes situés aux extrémités (ce qui est consistant avec l'effet de pointe classique) tandis que dans le cas du chargement mécanique la rupture se fait par le milieu du tube. Sous champ électrique, le nanotube peut être étiré mais sa ténacité est beaucoup plus faible que dans le cas de la sollicitation mécanique et d'autant plus faible que le champ est élevé. De leur côté, Gartstein *et al.* [121, 122] et Verissimo et Alves *et al.* [123] ont démontré que l'injection de charges sur des CNTs induit des modifications structurelles. Inversement, Torrens [124] a montré que la polarisabilité des CNTs peut être modifiée de façon réversible par une déformation radiale. Li and Chou [125] ont quant à eux mélangé électrostatique classique et mécanique structurelle au niveau moléculaire, pour étudier la rupture de liaisons dans des SWCNTs, sous l'effet de charges additionnelles. Ils trouvent que cette rupture a lieu préférentiellement aux extrémités des CNTs et que les tubes fermés résistent mieux que les tubes ouverts, en accord avec une interprétation en terme de "pouvoir des pointes" et avec le fait que des charges additionnelles créent un champ électrique qui nous ramène quasiment au cas étudié par Guo et Guo. Jonsson *et al.* [126] ont pour leur part calculé la réponse électromécanique de CNTs parcourus par un courant. Ils ont trouvé qu'une instabilité électromécanique peut apparaître si la différence de potentiel aux bornes du CNT excède une valeur-seuil dépendante de la dissipation.

Maiti *et al.* [127] ont analysé les effets de déformations structurelles sur les propriétés de transport électronique des CNTs en fonction de leur chiralité initiale, en combinant champs de force classiques et calculs DFT. Notons également que l'électrostriction de SWCNTs a été observée expérimentalement par El-Hami et Matsushige [128] en utilisant un AFM, après qu'elle ait été prédite théoriquement par Guo et Guo [129]. Tang *et al.* [130] ont ensuite étudié l'impact de l'électrostriction sur la structure électronique des tubes, tandis que Cabria *et al.* [131] ont fait des calculs DFT pour étudier cette électrostriction non seulement dans les CNTs mais aussi dans les clusters de carbone et les molécules hydrocarbonées.

2.6 NEMS à base de CNTs

Les systèmes microélectromécaniques commerciaux (MEMS) atteignent maintenant des dimensions de l'ordre de quelques micromètres, mais la taille des transistors n'arrête pas de diminuer, puisque l'on est à une finesse de gravure de 45 nm pour les derniers processeurs commercialisés. La disponibilité industrielle de techniques permettant cette continuité dans la réduction des tailles (loi de Moore), donne une importance considérable à la recherche sur les nanosystèmes électromécaniques (NEMS) qui, si l'on en croit l'exemple des microprocesseurs, pourraient être appelés à remplacer les MEMS en ayant notamment l'avantage de diminuer l'énergie nécessaire à l'accomplissement d'une fonction donnée, voire le temps nécessaire à cet accomplissement. Or les CNTs sont traditionnellement vus comme des composants très intéressants pour la constitution de NEMS [2, 3], du fait de leurs caractéristiques physiques détaillées dans les paragraphes ci-dessus et de leur relative inertie chimique. Nous en verrons quelques exemples dans les sous-sections ci-dessous. D'autres applications dans le domaine du balayage optique à ultra-haute densité, des dispositifs de commutation, des éléments bio-mécaniques, de capteurs fonctionnalisés et d'émetteurs de rayonnements électromagnétiques, sont également envisageables.

Toutefois, toutes ces réalisations représentent des prouesses technologiques, mais ne sont que des preuves de concept reposant sur des systèmes isolés. Un grand challenge sera donc de pouvoir fabriquer ces systèmes en grand nombre et de pouvoir les relier et les intégrer dans des systèmes plus complexes [132].

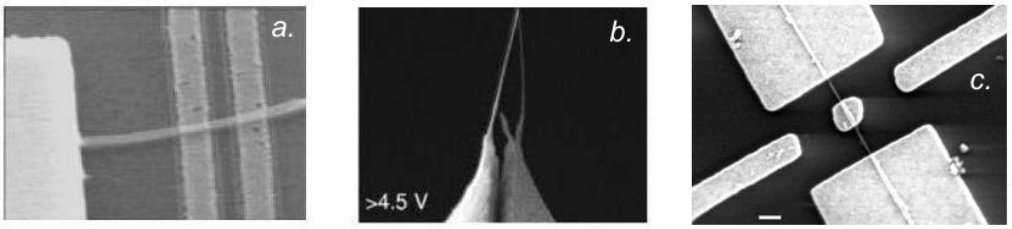


Figure 2.10 – *Exemples de NEMS basés sur des CNTs : (a) : nanorelais, (b) : nanopinces, (c) : moteur rotatif.*

2.6.1 CNTs suspendus d'un seul côté

Un premier type de NEMS à base de CNTs peut être obtenu en fixant le nanotube d'un seul côté et en commandant la déflexion de l'extrémité libre par un champ élec-

trique causé par une autre électrode dans le substrat (*cf.* Figure 2.10 (a)) ou une différence de potentiel entre deux nanotubes connectés à des pistes différentes (*cf.* Figure 2.10 (b)). Dans le premier cas, on peut obtenir des NEMS du type nanorelai [91, 92, 94], tandis que dans le deuxième, on obtient des nanopinces [133, 95]. Des nanointerrupteurs utilisant 2 ou même 3 nanotubes verticaux ont également été réalisés par Jang *et al.* [97], l'interrupteur restant en position fermée même en l'absence de polarisation électrique du fait des forces de van der Waals. Ces nanointerrupteurs pourraient donc servir à faire des circuits de mémoire non volatiles, avec une densité d'intégration limitée par la taille des pistes amenant le courant vers les nanotubes. D'un autre côté, Purcell *et al.* [134] ont constaté qu'il était non seulement possible d'observer la résonance mécanique de nanotubes utilisés en configuration émission de champ, mais aussi de faire varier jusqu'à un facteur 10 la fréquence de résonance proportionnellement à la différence de potentiel appliqué. Ceci ouvre la porte à des détecteurs très sensibles, puisque le facteur de qualité très élevé d'un tel résonateur et la possibilité d'observer la résonance permettrait même de repérer l'adsorption d'une molécule unique sur le nanotube ! Dans le même ordre d'idée Ke *et al.* [135] ont étudié expérimentalement et théoriquement la déviation d'un nanotube "collé" sur une pointe de microscope par le champ électrique créé par une contre-électrode. Tous les travaux précédents avaient lieu dans l'air ou le vide, mais on peut aussi imaginer de tels dispositifs dans des électrolytes, ce qui peut par exemple permettre de constituer des nanoactionneurs ou des nanomuscles [136, 137], qui seraient très utiles en microrobotique ou pour des prothèses médicales. Ainsi, Baughman *et al.* annoncent avoir pu observer des déformations de plus de 1% dans de tels systèmes, ce qui serait 10 fois plus élevé que dans les ferroélectriques standards [52].

Les micropinces (dispositif électromécanique apte à saisir et déplacer des objets micrométriques) en tungstène ou mieux en silicium restent limitées par leurs trop grandes dimensions et leur tension de fonctionnement élevée. En tirant parti de la robustesse des nanotubes de carbone et de leur capacité à se courber sous l'effet d'un champ électrique, des nanopinces ont été mises au point pour la manipulation d'objets plus petits avec l'avantage de permettre aussi des mesures de conductivité par exemple. La fabrication, suivie par un microscope optique (du moins pour l'instant), consiste à déposer sur des micropipettes en verre (100 μm de diamètre à l'extrémité) des électrodes indépendantes en or auxquelles sont fixés chacun des deux nanotubes. L'écartement de leur extrémité libre est contrôlé de façon très précise et reproductible par la tension appliquée : de 0 à 8,5 V, ils se serrent progressivement de manière réversible et se ferment subitement à partir de 8,5 V sous l'effet d'interactions de van der Waals. Il faut alors leur appliquer un potentiel de même signe par rapport à une

référence extérieure pour les séparer. Grâce à une force de préhension supérieure ou égale à 10 nN, les nanopinces présentent une fiabilité de 80 % environ lors de la manipulation de sphères de 500 nm de diamètre (dimension des structures intracellulaires).

2.6.2 CNTs suspendus des deux côtés

Ces dispositifs utilisent des nanotubes recouverts des deux côtés par des électrodes métalliques dépassant d'un substrat, ou ayant été synthétisés par CVD à partir de l'une de ces deux électrodes [138, 139], ce qui fait que les nanotubes sont suspendus (*cf.* Figure 2.10). De plus, ils ne sont pas en contact avec le substrat situé entre les deux électrodes, dans lequel on peut placer une troisième électrode qui sert de commande. Ainsi, avec ce type de structure suspendue, on peut réaliser des nano-interrupteurs avec des temps de commutation de quelques nanosecondes [140] pour des tensions de commutation de quelques volts, soit environ mille fois plus rapides que ceux des MEMS à commande électrostatique. On peut aussi faire des résonateurs [141, 142, 143] avec des fréquences fondamentales pouvant atteindre 1.5 THz [144], ou avec une fréquence ajustable grâce à la tension de commande provenant de la troisième électrode [145, 146] On peut aussi en faire des nanoactionneurs [147], des capteurs de déplacement [118]. ou des éléments de mémoires informatiques [148, 149]. D'autres applications encore ont été envisagées dans le domaine du contrôle du dépôt de métaux, du suivi de réaction chimique, de capteurs dans le domaine biomédical, de balance ou d'électromètre ultrasensibles. Le principe d'une mémoire flash avec une capacité de l'ordre d'un teraoctet, à base de CNTs a même été proposé dans la littérature [149].

Un certain nombre d'études de base ont été lancées expérimentalement [108] et théoriquement [116, 127, 150, 126]. Lefèvre *et al.* ont ainsi trouvé des lois d'échelle pour le fonctionnement d'interrupteurs à trois électrodes avec un nanotube suspendu [151]. Kang *et al.* [150] ont étudié les conditions pour pouvoir utiliser ce type de dispositif comme élément de mémoire vive en mélangeant électrostatique classique et théories de l'élasticité. Pugno *et al.* [152] analysent par méthode classique des instabilités menant aux états ON et OFF et prédiction des tensions électriques nécessaires.

2.6.3 CNTs utilisés comme arbres moteurs

Comme illustré dans la Figure 2.10 (c), des MWCNT peuvent être utilisés comme arbres de rotation dans des nanomoteurs [147] ou comme fil de suspension dans un pendule de torsion [153]. Les processus de fabrication de ce type de dispositifs ont été

étudiés dans Ref. [154, 155]. Notons également que le module de torsion des SWCNTs est généralement compris entre 500 et 600 GPa.

Contient : Z. Wang *et al.* Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, *accepté* (2008) et Comput. Mater. Sci., *soumis* (2008)

Chapitre 3
Simulation de Propriétés Mécaniques des CNTs

L'imagination est plus importante que le savoir.

Albert Einstein

Les CNTs ont d'excellentes propriétés mécaniques qui laissent entrevoir beaucoup d'applications. Toutefois, les mesures expérimentales ne redonnent pas toujours des valeurs proches des valeurs théoriques. Ainsi, les mesures de module d'Young axial des SWCNTs s'étendent de $0,40$ TPa à $1,8$ TPa (après recalcul éventuel pour l'épaisseur de paroi de $0,34$ nm préconisée par Ruoff *et al.* [35]). Du côté théorique, les valeurs varient de $0,3$ à $1,5$ TPa [36]. Dans la plupart des études précédentes sur le comportement élastique des CNTs, la relation entre contrainte et déformation est supposée linéaire (approximation des petites déformations). Les modules d'élasticité sont alors constants. Cependant, dans beaucoup d'applications, la déformation du tube est suffisamment importante pour que l'on puisse se poser des questions sur cette hypothèse de linéarité. Il est donc nécessaire de s'intéresser aussi au comportement élastique non linéaire et plastique des CNTs. Ainsi, Xiao and Liao [156], Liew *et al.* [157] et Natsuki and Endo [158] ont examiné le comportement élastique non-linéaire des CNTs. En mêlant simulations atomistiques basées sur des fonctions d'énergie potentielle empiriques et théorie de la mécanique des milieux continus, ils ont effectivement obtenu des relations non linéaires entre contrainte et déformation pour des déformations supérieures à 5%. Yakobson *et al.* ont analysé la plasticité des CNTs en utilisant la notion de dislocation [76]. Ils ont ensuite calculé l'énergie de formation de défauts en fonction du type de CNTs [159]. Belytschko *et al.* [160] ont étudié la rupture de CNTs par dynamique moléculaire classique. Ils prévoient des contraintes de rupture comprise entre 65 et 93 GPa. De leur côté, Bozovic *et al.* [161] ont constaté que lorsque des SWCNTs fixés à leurs deux extrémités par des électrodes d'or et de chrome, sont déformés latéralement par une pointe AFM, la déformation reste localisée là où la pointe a poussé sur le CNT. De plus, cette déformation persiste après rétractation de la pointe AFM du fait de la friction entre le CNT et la surface. Ils ont alors pu

constater que les CNTs peuvent supporter des déformations locales d'au moins 30% sans casser, avec des déformations de moins de 1% dans le reste du tube. Huang *et al.* [162] ont ensuite constaté qu'un SWCNT peut être étiré longitudinalement d'au moins 280% à environ 2000°C, quand il est soumis à une tension de $2,3$ V.

La compréhension du comportement en torsion des CNTs est aussi une question fondamentale pour certaines utilisations prometteuses telles que les pendules de torsion [153] ou la fabrication de nanofils obtenus en tordant des faisceaux de MWCNTs [163, 164]. Des images de SWCNTs (n, n) tordus à l'intérieur d'un faisceau de nanotubes de qualité cristalline avaient d'ailleurs été préalablement obtenues avec un STM et une résolution atomique [165].

D'autres auteurs ont cherché à utiliser le comportement en torsion des nanotubes. Ainsi, du côté expérimental, Fennimore *et al.* ont construit ce que beaucoup considèrent comme le premier vrai système nano-actionneur à base de nanotube, puisqu'un mouvement de rotation y est commandé par une électronique de contrôle [147]. Meyer *et al.* ont réalisé un pendule de torsion [153], tandis que Cohen *et al.* ont élaboré un oscillateur quantique électromécanique [146]. Préalablement à ces applications, Clauss *et al.* [165] avaient obtenu, par microscopie à effet tunnel, des images avec une résolution atomique, de SWCNTs tordus dans un faisceau cristallin de nanotubes. Williams *et al.* [154] ont mesuré la constante de torsion des MWCNTs par AFM et ils ont constaté que le MWCNT devient plus rigide lorsque la sollicitation est répétée. Remarquons également que Papadakis *et al.* [141] ont caractérisé des nanorésonateurs utilisant des MWCNTs comme ressort de torsion et qu'ils ont trouvé que les transmissions de contraintes entre parois varient significativement avec la taille du CNT. Ceci avait déjà été étudié théoriquement par Rochefort *et al.* [166], puis par Liu *et al.* [109]. Toujours du côté théorie, Wang *et al.* [167] ont calculé le module de cisaillement de CNTs par dynamique moléculaire. Ertekin *et al.* [168] ont quant à eux étudié la rigidité en torsion de CNTs (n, 0) à l'aide de simulations *ab initio*. Ils trouvent que la rigidité en torsion de MWCNTs est environ 20 fois plus grande que celle qu'aurait une tige de fer de la même taille. Les stades précurseurs de la rupture de SWCNTs ont été étudiés par Shibutani *et al.* [169] avec une méthode de type dynamique moléculaire.

Le module de cisaillement effectif (G) de MWCNTs a pu être estimé [154] en faisant pivoter avec une pointe AFM des micro-ailettes métalliques. Un module de cisaillement effectif est alors déduit de la constante de torsion mesurée (C) du fil (avec une précision de l'ordre 15 %) en utilisant la loi classique de l'élasticité d'un cylindre : $C = \pi R^4 G/(2L)$. Les résultats donnent des valeurs qui varient selon les tubes entre quelques dizaines de GPa lors de la première torsion à plusieurs centaines de GPa

après plusieurs torsions (avec même une valeur à 1200 GPa). Une augmentation de la rigidité avec le nombre de manipulation est donc observée. La même équipe a ensuite caractérisé le couplage mécanique entre parois et trouve des résultats dépendant fortement du MWCNT observé [141].

Du côté théorique, une étude utilisant un mélange de calculs *ab initio* et de raisonnement par loi d'échelle, trouve des limites idéales de résistance mécanique de torsion, ideal torsional strength définie comme le couple (torque) limite que le nanotube peut supporter avant de se casser, mais sans possibilité de production de défaut de Stone-Wales ou possibilité de flambage (buckling) de MWCNTs idéaux environ 20 fois plus grande que pour une tige de fer hypothétique qui aurait les mêmes dimensions [168]. Ils prévoient également une rigidité linéaire en torsion des SWCNTs proportionnelle au cube du rayon du tube et inversement proportionnelle à sa longueur. Ils estiment alors la constante de proportionnalité à $\alpha = 58 \pm 6$ eV/Å^2. Pour un MWCNT, ils trouvent

$$K_m = \alpha \frac{1}{4} \left(\frac{9\sqrt{3}}{2\pi} \right)^3 \frac{a^3}{d} N^2 (1+N)^2 \tag{3.1}$$

où $a = 1,42$ Å, d est la longueur du tube et N le nombre de parois.

Des modules de cisaillement de certaines classes de CNTs et l'intégrité mécanique de SWCNTs ont également été évaluées avec des simulations MD [167, 169]. Notons pour finir ce paragraphe sur les propriétés en torsion des CNTs que la conductance quantique des CNTs dépend fortement de leur chiralité. Or celle-ci change lorsque le CNT est tordu. Ceci a donc été étudié théoriquement [166, 109] et expérimentalement [146]. Dans cette expérience, des transitions périodiques entre état semi-conducteur et état métallique ont même été observées.

Dans ce chapitre, nous allons commencer par décrire le principe des méthodes de calcul que nous avons employées (minimisation énergétique et MD). Nous appliquerons ensuite ces méthodes à l'étude des propriétés élastiques non linéaires de SWCNTs chargés en extension, ainsi qu'à l'étude des limites de rupture en torsion de SWCNTs, à température ambiante.

3.1 Techniques de minimisation d'énergie

3.1.1 Considérations générales

La minimisation d'énergie est une technique commune pour calculer la configuration d'équilibre de molécules. Elle repose sur le fait qu'un état stable d'un système correspond à un minimum local de son énergie libre qui, à température nulle, se réduit à son énergie potentielle. [170, 171, 172] On va donc chercher à minimiser l'énergie potentielle du système en fonction de la position de ses constituants, de manière à trouver la configuration d'équilibre. Diverses méthodes plus ou moins rapides et plus ou moins sures peuvent être employées pour cette minimisation, mais leur problème commun est que l'on n'est jamais sûr d'avoir trouvé le minimum global et non pas un minimum local. Nous nous concentrerons ici sur les méthodes de type "gradient conjugué" en basant notre exposé principalement sur ce que l'on peut lire sur le sujet dans les "numerical recipes in Fortran". Nous ne parlerons donc pas d'algorithmes de simplexe, de recuit simulé, d'algorithmes génétiques, d'algorithmes de colonies de fourmis, de cross-entropie, d'optimisation par essaim particulaire, d'algorithmes à estimation de distribution...

Pour amorcer ce calcul, on commence généralement par un état arbitraire, que l'on essaie néanmoins de choisir de la façon la plus judicieuse possible pour limiter les calculs ultérieurs et avoir plus de chances de tomber sur le bon minimum. Lorsque le système considéré est périodique (ce qui sera le cas pour les CNTs), il est possible de se contenter d'une seule période en évaluant de façon plus ou moins approximative la contribution des interactions entre les atomes de la période considérée et ceux d'autres périodes. La procédure mathématique de minimisation consiste alors à faire varier des coordonnées d'atomes en cherchant à réduire le plus possible la norme de la somme des forces (gradient de l'énergie potentielle totale nécessairement nul au voisinage d'un extremum). Notons toutefois qu'à la différence de ce que nous pourrons voir dans le paragraphe sur la simulation par dynamique moléculaire, les trajectoires suivies par les atomes lors du processus de minimisation ne sont pas physiques puisque la température étant nulle, aucune énergie cinétique n'est considérée. Seul l'état final peut donc être physiquement interprété. Ainsi, si comme dans la Figure 3.1, le système considéré est une poutre encastrée d'un seul côté vibrant entre des positions 1 et 2 autour d'une position d'équilibre 0, peu importe que nous commencions par l'état 1, l'état 2 ou un autre état entre ces deux positions, le résultat de la minimisation d'énergie pour ce système sera toujours l'état 0, quelle que soit la méthode de minimisation employée et les étapes par lesquelles elle fera passer le système.

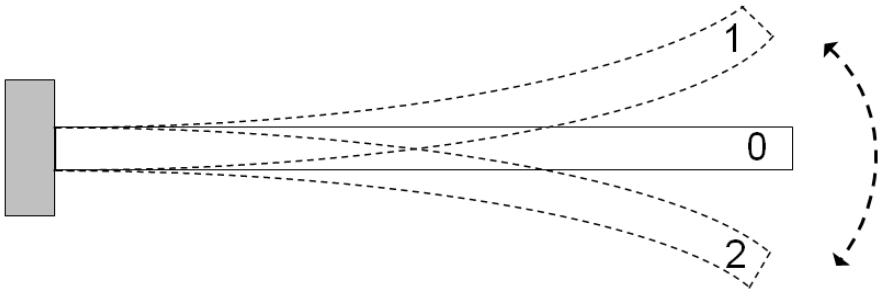


Figure 3.1 – *Poutre encastrée d'un seul côté vibrant entre 2 positions*

Les méthodes utilisant le gradient de la fonction à minimiser sont les méthodes de minimisation les plus populaires. Dans le cas où cette fonction est l'énergie totale du système, le gradient par rapport à la position d'un atome donné est simplement l'opposé de la force exercée sur cet atome par le reste du système.

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}_i) = \vec{\nabla}_{\boldsymbol{r}_i} U^{tot} \qquad \forall i = 1, \ldots, N \tag{3.2}$$

où $\boldsymbol{r}_i$ est la position de l'atome i.

L'idée de base de ces méthodes est donc de déplacer chaque atome d'une quantité calculée à l'aide de la force s'exerçant sur cet atome, elle-même évaluée grâce aux positions obtenues à la fin de l'itération précédente. Il est donc nécessaire de calculer les forces le plus rapidement possible. Une expression analytique de ces forces est donc hautement désirable pour éviter d'avoir à estimer un gradient numérique. En effet, si l'on n'a pas d'expression analytique, un algorithme "de base" tel que l'algorithme de Powell amélioré par Brent pourra souvent être plus efficace que des méthodes de gradient élaborées utilisées avec un gradient calculé numériquement avec des expressions du type :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{f\left(x_1, \cdots, x_i + h, \cdots, x_n\right) - f\left(x_1, \cdots, x_i - h, \cdots, x_n\right)}{2h} \tag{3.3}$$

De même, les méthodes de minimisation standard prévoient de minimiser des fonctions à une seule variable du type $g(\kappa) = f\left(\boldsymbol{X} + \kappa \boldsymbol{u}\right)$, où κ est une variable scalaire, $\boldsymbol{X}$ le vecteur correspondant à l'estimation courante de la position du minimum de f et $\boldsymbol{u}$ le vecteur unitaire spécifiant la direction de recherche du minimum. Le problème est que cette minimisation mono-dimensionnelle nécessitera souvent plusieurs appels à la fonction f qui dans notre cas sera très longue à calculer. C'est pourquoi, dans

la pratique l'étape de recherche du minimum de f dans la direction $\boldsymbol{u}$ sera souvent simplement remplacée par un seul déplacement dans cette direction d'une quantité calculée à partir du gradient de la fonction f, quitte à faire plus d'itérations. Dans le cas où κ est optimisée, on parle de méthode du gradient à pas optimisé et de méthode du gradient à pas fixe dans le cas où κ est fixée. Plus généralement, on parle aussi de méthode du gradient à pas variable lorsque κ dépend de l'itération considérée sans être l'optimum (exemple κ déterminée en faisant une approximation du deuxième ordre sur la fontion).

Dans tous les cas, la vitesse de la méthode sera évaluée par le nombre de fois où il faudra évaluer la fonction ou son gradient, puisque ce seront les étapes qui nécessiteront le plus de temps de calcul.

3.1.2 Méthode de la plus grande pente (steepest descent)

Notre problème est ici de chercher à réduire le plus possible la fonction énergie potentielle U^{tot} à $3 \times N$ variables indépendantes (3 coordonnées pour chacun des N atomes de notre système), en supposant que l'on connaît un moyen rapide de calculer le gradient de cette fonction (c'est-à-dire les N forces sur chaque atome). La méthode de la plus grande pente consiste alors à déplacer chaque atome dans la direction de la force s'exerçant sur lui, c'est-à-dire dans la direction locale de plus grande pente descendante sur l'hyper-surface représentant les variations d'énergie potentielle :

$$\boldsymbol{r}_i(t + \Delta t) = \boldsymbol{r}_i(t) + \kappa \cdot \boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}_i) \qquad \forall i = 1, \ldots, N \tag{3.4}$$

En effet, au premier ordre, on a :

$$U_{tot}\left(\boldsymbol{X} + \delta\boldsymbol{X}\right) \approx U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right) + \delta\boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{\nabla} U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right) \tag{3.5}$$

où $\boldsymbol{X}$ est le vecteur à $3N$ composantes représentant toutes les positions. La direction $\delta\boldsymbol{X}$ sera une direction de descente si $\delta\boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{\nabla} U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right) < 0$ (diminution de la fonction). Parmi toutes les directions possibles, celles de plus grande pente sera celle qui maximisera la valeur absolue du produit scalaire $-\delta\boldsymbol{X} \cdot \boldsymbol{\nabla} U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right)$. Il s'agit donc de la direction $\delta\boldsymbol{X}$ telle que les deux vecteurs soient colinéaires. On prendra donc $\delta\boldsymbol{X} = -\kappa\boldsymbol{\nabla} U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right)$ avec $\kappa > 0$ pas trop grand, pour que l'approximation du premier ordre reste valable.

Compte tenu de notre système d'unités, nous avons utilisé une valeur du coefficient κ égale à $0,01$, avec parfois des valeurs plus petites en début de calcul lorsque les

variations d'énergie potentielle relatives sont encore très élevées (*cf.* valeur du pas de temps au début d'une simulation de dynamique moléculaire).

En répétant cette procédure un grand nombre de fois, on finit par annuler la résultante de toutes les forces (pour une précision donnée) et à atteindre un minimum (éventuellement local seulement) d'énergie potentielle.

Le problème de cette méthode avec κ fixé, est que l'on descend bien dans une bonne direction mais pas jusqu'au minimum dans cette direction ! On peut donc aller trop loin ou pas assez loin. Pour ne pas risquer d'aller trop loin et donc risquer de se retrouver avec une valeur de la fonction plus grande qu'au départ, on est conduit à adopter des valeurs de κ assez petite, ce qui fait que la méthode ainsi modifiée est en fait assez lente. Elle est néanmoins très stable si l'on fait un choix prudent pour κ, puisque si κ est suffisamment petit, on diminue toujours la valeur de la fonction. C'est pourquoi nous l'avons quand même utilisée, comme complément de la méthode de gradient conjugué (présentée ci-après) pour pellier aux problèmes de divergence numérique se produisant lorsque deux atomes sont trop proches l'un de l'autre.

3.1.3 Méthode du gradient conjugué

Dans la version standard de l'algorithme précédent, l'optimisation de la fonction 1D implique que puisque l'on arrive à un minimum de U_{tot} dans la direction $\boldsymbol{u}$, la dérivée partielle de f par rapport à cette direction est nulle et donc la direction $\boldsymbol{u}$ est tangente à l'équipotentielle au point atteint. Le gradient en un point étant toujours perpendiculaire à l'équipotentielle en ce point, le gradient suivant sera donc perpendiculaire à la direction $\boldsymbol{u}$, c'est-à-dire au gradient précédent. Dans la méthode de plus grande pente utilisant une minimisation 1D, les directions successives sont donc obligatoirement perpendiculaires. Le problème est que l'on peut très bien retomber à un moment donné sur une direction déjà employée ou sur une combinaison linéaire des directions précédemment employées et donc ne pas chercher dans la totalité de l'espace mais seulement dans un sous-espace. De plus, si l'on pousse le développement limité plus loin, la direction de plus grande pente n'est pas forcément celle qui mènera à la plus grande réduction de la fonction.

Pour palier à ces inconvénients et améliorer la vitesse de convergence, on est amené à pousser le développement limité de la fonction à minimiser jusqu'au deuxième ordre :

$$U_{tot}\left(\boldsymbol{X}+\delta\boldsymbol{X}\right) \approx U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right) + \delta\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{\nabla}U_{tot}\left(\boldsymbol{X}\right) + \frac{1}{2}\delta\boldsymbol{X}\cdot\boldsymbol{A}\delta\boldsymbol{X} \tag{3.6}$$

où $\boldsymbol{A}$ est la matrice des dérivées secondes de U_{tot} (Hessienne), calculées en $\boldsymbol{X}$. Dans le cas où $\boldsymbol{A}$ est symétrique définie positive, la fonction est localement elliptique et il existe alors un minimum (éventuellement relatif) et un seul, au voisinage de $\boldsymbol{X}$. Cette matrice permet de définir des directions $\boldsymbol{u}$ et $\boldsymbol{v}$ conjuguées par :

$$\boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{u} = 0 \tag{3.7}$$

De telles directions ont l'avantage que le travail de minimisation fait selon une direction ne sera pas gâché par la minimisation dans la direction suivante, conjuguée de la première, car elle ne réintroduit pas de composante non nulle pour le gradient dans une direction selon laquelle on a déjà minimisé (donc annulé les composantes du gradient dans ces directions). On ne va donc non pas utiliser un jeu de directions successives, mais deux ! Le jeu de directions correspondant aux gradients successifs ne sert alors plus qu'à construire les directions selon lesquelles se feront les recherches de minima 1D, en donnant à ces directions des propriétés particulières. L'itération prend alors la forme suivante :

$$\boldsymbol{r}_i(t_{j+1}) = \boldsymbol{r}_i(t_j) + \kappa_j \cdot \boldsymbol{d}_{i,j} \qquad \forall i = 1, \ldots, N, \forall j \geq 0 \tag{3.8}$$

où

$$\boldsymbol{d}_{i,j} = \boldsymbol{F_i}(t_j) + \gamma_j \boldsymbol{d}_{i,j-1} \qquad \forall i = 1, \ldots, N, \forall j \geq 1 \tag{3.9}$$

où $\boldsymbol{d}_{i,0} = 0$ et où la façon de calculer les κ_j et les γ_j sera précisée plus tard.

On voit que dans ce type d'algorithme, les recherches de minima de l'énergie potentielle (fonction à $3 * N$ variables) se font dans des directions $\boldsymbol{d}_j$ obtenues par empilement des N vecteurs à 3 composantes $\boldsymbol{d}_{i,j}$. Ces directions sont elles mêmes un mélange judicieux entre la direction de descente précédente et la direction du gradient.

On peut démontrer que, dans le cas où l'on arrête le développement limité à l'ordre 2 et que la matrice $\boldsymbol{A}$ est constante, symétrique, définie, positive (fonction elliptique), alors :

$$\kappa_j = \frac{\boldsymbol{F}_j \cdot \boldsymbol{d}_j}{\boldsymbol{d}_j \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{d}_j} \qquad \forall j \geq 0 \tag{3.10}$$

et

$$\gamma_j = -\frac{\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{F}(t_j) \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{d}_{i,j-1}}{\boldsymbol{d}_{i,j-1} \cdot \boldsymbol{A}} \boldsymbol{d}_{i,j-1} \qquad \forall j \geq 1 \tag{3.11}$$

où les vecteurs à $3*N$ composantes $\boldsymbol{F_j}$ sont obtenus par empilement des N vecteurs à 3 composantes $\boldsymbol{F_i}(t_j)$. L'algorithme converge alors en $3 * N$ pas, au plus. De plus les gradients sont tous perpendiculaires les uns aux autres et les directions $\boldsymbol{d}_j$ sont toutes conjuguées les unes des autres :

$$\boldsymbol{F}_j \cdot \boldsymbol{F}_k = 0 \qquad \forall j \neq k \tag{3.12}$$

et

$$\boldsymbol{d}_j \cdot \boldsymbol{A}\boldsymbol{d}_k = 0 \qquad \forall j \neq k \tag{3.13}$$

Dans le cas où la fonction n'est pas elliptique (ni même quadratique), κ_j est obtenue par minimisation 1D, tandis que pour γ_j, on utilise une formule ne nécessitant pas le calcul de $\boldsymbol{A}$ et se ramenant à la formule précédente, dans le cas d'une fonction elliptique. Le plus souvent, on utilise soit la formule de Fletcher-Reeves [173] :

$$\gamma_j = \frac{\boldsymbol{F}_j \cdot \boldsymbol{F}_j}{\boldsymbol{F}_{j-1} \cdot \boldsymbol{F}_{j-1}} \qquad \forall j \geq 1 \tag{3.14}$$

soit la formule de Polak et Ribière [174] :

$$\gamma_j = \frac{\boldsymbol{F}_j \cdot (\boldsymbol{F}_j - \boldsymbol{F}_{j-1})}{\boldsymbol{F}_{j-1} \cdot \boldsymbol{F}_{j-1}} \qquad \forall j \geq 1 \tag{3.15}$$

Nous avons pour notre part utilisé la formule de Fletcher-Reeves.

Cet algorithme est très efficace. Cependant, dans notre cas, il n'est pas toujours très stable car il peut parfois amener le système dans une zone où l'énergie potentielle varie tellement vite que les développements limités ne sont plus valables (par exemple quand deux atomes sont trop proches l'un de l'autre, ils se repoussent très fortement). Or si la norme du gradient est trop grande, la formule de Fletcher-Reeves peut donner un dépassement des capacités de représentation des nombres en machine et donc une erreur. Pour résoudre ce problème, nous avons donc combiné l'algorithme de gradient conjugué avec celui de la plus grande pente (*cf.* Figure 3.2). Nous notons en passant que les étapes peuvent être réarrangées pour ne plus faire qu'un seul calcul de forces par itération.

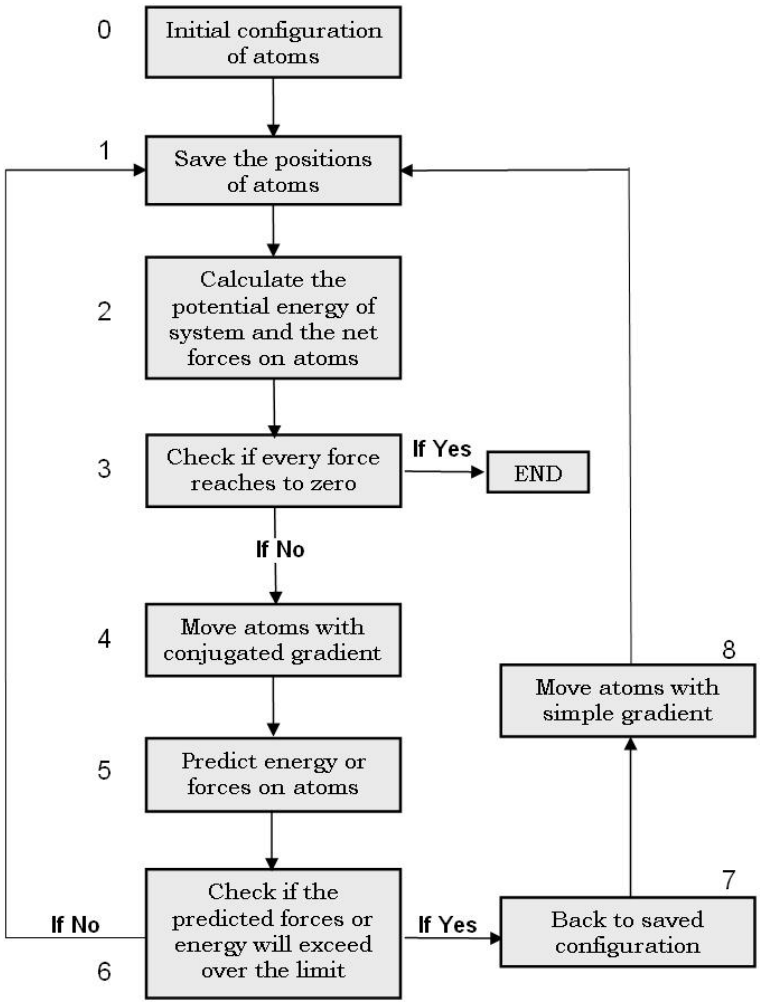


Figure 3.2 – *Algorithme utilisé dans notre procédure de minimisation de l'énergie d'un système d'atomes en fonction de leurs positions.*

3.1.4 Conditions aux limites

Suivant le système physique que nous voudrons simuler, les conditions aux limites pourront être différentes. Dans le cas d'un tube suspendu encastré à ses deux extrémités, par exemple, nous devons fixer les positions d'un certain nombre N^{fix} d'atomes aux extrémités du tube, pendant le calcul. Dans ce cas, nous cherchons donc seulement à minimiser l'énergie potentielle d'un système à $N - N^{fix}$ atomes, mais en n'oubliant pas les interactions avec les atomes fixes dans le calcul de la force sur un atome mobile. Notons que l'on pourrait de même fixer seulement un ou deux degrés de liberté par atome en réduisant d'autant le nombre de variables de la fonction à optimiser ou

encore ajouter l'effet de forces mécaniques externes ou de champs électromagnétiques externes sans changer ce nombre de variables.

3.2 Simulation de dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (notée ci-après MD pour "Molecular Dynamics") est une méthode de base de la physique moléculaire permettant de réaliser des "expériences virtuelles". Elle consiste à faire évoluer les positions d'un groupe d'atomes ou de molécules en interaction, en utilisant la mécanique classique (2ème loi de Newton). Elle est utilisée depuis des décennies pour examiner les propriétés dynamiques d'ensembles de molécules. Comparée aux méthodes par minimisation de l'énergie précédemment décrites, la MD permet de prendre en compte l'effet de la température et de reproduire de façon physiquement assez réaliste l'évolution temporelle d'un système initialement placé dans un état hors équilibre. De plus, il est possible de rajouter des effets extérieurs en cours de simulation. Par contre, la nécessité d'utiliser un pas de temps correspondant à quelque chose de plus petit que les périodes propres des mouvements de vibration et de rotation des atomes implique que l'on est en général limité à l'étude de phénomènes se déroulant sur quelques nanosecondes.

Le principe général de ce type d'algorithme est de se donner un ensemble de positions et de vitesses initiales, ainsi qu'un pas de temps Δt , puis de calculer les accélérations à l'aide des forces et d'utiliser des développements limités de la position et de la vitesse pour calculer l'état du système Δt plus tard (*cf.* Figure 3.3).

De nombreuses variantes de ce type d'algorithmes ont été proposées. En ce qui nous concerne, nous avons utilisé l'algorithme du "saut de grenouille" [175]. Dans cet algorithme, la vitesse $\boldsymbol{v}_i$ et la position $\boldsymbol{r}_i$ de l'atome numéro i de masse m_i sont mises à jour comme suit :

$$\boldsymbol{v}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right)=\boldsymbol{v}_i\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right)+\Delta t\frac{\boldsymbol{F}_i(t)}{m_i} \qquad \forall i=1,\ldots,N \tag{3.16}$$

et

$$\boldsymbol{r}_i(t+\Delta t)=\boldsymbol{r}_i(t)+\Delta t\cdot\boldsymbol{v}_i\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) \qquad \forall i=1,\ldots,N \tag{3.17}$$

D'autre part, la température du système est calculée à partir de l'énergie cinétique du système E_{kin}, selon :

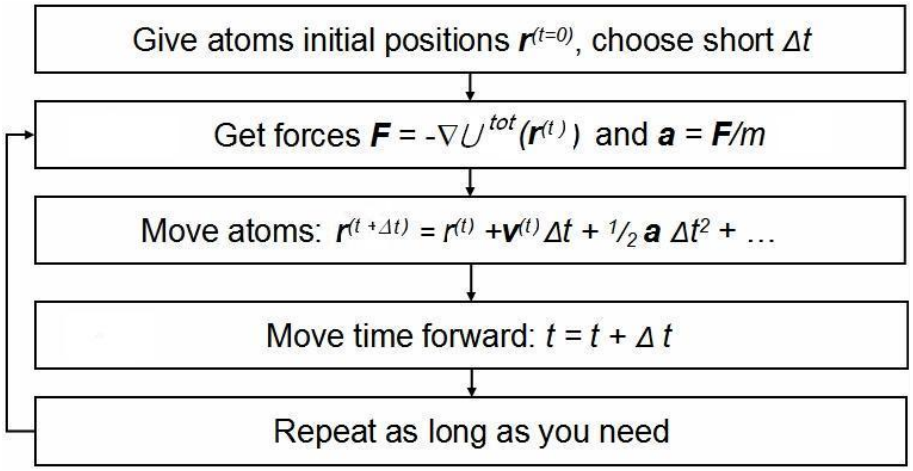


Figure 3.3 – *Schéma de principe d'un algorithme de type dynamique moléculaire. (Source : wikipedia)*

$$T = \frac{2}{3}\frac{E_{kin}}{Nk_B} = \frac{1}{3Nk_B}\sum_{i=1}^{N} m_i \boldsymbol{v}_i^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \tag{3.18}$$

Pendant l'étape de montée en température, la tempérture T^{set} est imposée en multipliant les vitesses des atomes par le facteur :

$$\lambda = \sqrt{T^{set}/T} \tag{3.19}$$

Notons pour finir que des logiciels tels que VMD permettent de visualiser les différentes étapes de la simulation : on stocke l'ensemble des positions à intervalle de temps régulier puis on utilise ces clichés pour composer un film.

3.3 Description du potentiel AIREBO

Dans les paragraphes précédents, on a supposé à chaque fois que l'on disposait d'une forme fonctionnelle pour le calcul de l'énergie potentielle, voire de son gradient. Pour nos simulations, nous avons utilisé une énergie potentielle de type AIREBO ("Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order") [30] qui permet de rendre compte des liaisons entre atomes de carbone avec un mécanisme permettant de briser ou d'établir des liaisons.

3.3.1 Petit historique du potentiel AIREBO

Parmi toutes les fonctions susceptibles de représenter l'énergie potentielle entre atomes d'un nanotube de carbone, celles dépendant de l'ordre de liaison de chaque atome (isolé, simplement lié, doublement lié, ou avec une ou plusieurs liaisons en cours de formation) ont beaucoup de succès. En effet, elles permettent de décrire de façon empirique la rupture ou l'établissement de liaisons chimiques covalentes, donc de rendre compte de réactions chimiques. Ce type de fonction porte donc le nom générique de potentiel REBO ("Reactive Empirical Bond Order"). Avec ces fonctions, l'énergie potentielle totale du système est une somme d'interactions entre paires d'atomes voisins :

$$U_{i,j} = V^R(r_{i,j}) - b_{i,j}V^A(r_{i,j}) \tag{3.20}$$

où V^R et V^A sont respectivement des potentiels répulsifs et attractifs classiques ne dépendant que de la distance entre les atomes i et j. La différence avec un potentiel classique à deux corps est donc concentrée dans la fonction d'ordre de liaison $b_{i,j}$ qui dépend non seulement de la distance entre les atomes i et j, mais aussi de leur environnement atomique local (type des atomes avec lesquels ils sont liés et angles entre liaisons), par le biais de jeux de paramètres.

La première formulation et le premier paramétrage de REBO pour des systèmes carbonés ont été faits par Tersoff en 1988 [32, 176], à partir d'une idée d'Abell [31]. Le modèle de Tersoff pouvait décrire l'énergie de liaisons simples, doubles ou triples dans certaines structures carbonées (certains hydrocarbures et le diamant). En 1990, Brenner franchit une étape fondamentale pour notre application en rajoutant deux termes permettant de décrire des structures avec des radicaux libres et des structures avec des doubles-liaisons conjuguées.

Comparé aux simulations *ab initio* et aux approches de type liaisons fortes, le modèle REBO s'est avéré être très efficace pour des simulations atomiques à grande échelle (de 10^3 à 10^6 atomes) [177], tout en gardant une bonne précision. Ainsi, ces dernières années, le potentiel REBO a été largement utilisé, avec succès, dans des études concernant les propriétés mécaniques et thermiques des CNTs [35, 36]. Néanmoins, quelques inconvénients ont été mis en évidence. Ainsi, il apparaît que sa forme est trop strictement définie pour rendre compte simultanément des distances d'équilibre, des énergies et des constantes de force correspondant à tous les types de liaison C-C. De plus, la possibilité de modéliser des processus faisant intervenir des collisions atomiques énergétiques est limitée car les termes de type Morse (exponentielle)

présents dans V^R (et V^A) ne divergent pas lorsque la distance inter-atomique tend vers zéro. Enfin, le traitement des interactions entre liaisons π mène à des problèmes de liaisons trop fortes des radicaux et à un traitement imparfait de la conjugaison [178, 30]. Une nouvelle paramétrisation a donc été préparée par Brenner et quelques collaborateurs vers la fin des années 1990 et décrite en détails en 2002 [34]. Elle est connue sous l'acronyme REBO2.

Pendant ce temps, Stuart *et al.* ont proposé une extension du potentiel REBO2 [30] pour inclure un terme de torsion de liaison et un terme de type Lennard-Jones pour mieux rendre compte des interactions non liantes entre atomes proches mais déjà suffisamment liés chacun de leur côté pour ne pas se lier entre eux. On peut ainsi rendre compte de façon adaptée d'interactions entre atomes proches mais appartenant à des molécules différentes. Cette nouvelle extension est donc connue sous le nom "adaptive intermolecular reactive bond order potential" (AIREBO potential). Le modèle AIREBO a été utilisé dans des études récentes pour des simulations numériques [179, 180] et paramétrisé pour inclure non seulement les interactions carbone-carbone ou carbone-hydrogène, mais aussi celles de ces deux atomes avec de l'oxygène.

3.3.2 Expression développée du potentiel AIREBO

Comme pour le potentiel REBO (Eq. 3.20), l'énergie totale de liaisons entre atomes du système considéré s'écrit comme une somme d'énergies d'interaction entre deux atomes voisins i et j :

$$U^{AIREBO} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left[V^R(r_{i,j}) - b_{i,j}V^A(r_{i,j}) + V_{i,j}^{L-J}(r_{i,j}) + \sum_{k\neq i,j} \sum_{\ell\neq i,j,k} V_{i,j,k,\ell}^{tor} \right] \tag{3.21}$$

Comme ci-dessus, la fonction d'ordre de liaison $b_{i,j}$ introduit implicitement des effets à plusieurs corps, car sa forme développée dépend de la position des atomes auxquels sont liés les atomes i et j, par le biais d'angles (éventuellement dièdres) de liaisons. Ceci est également le cas du terme de torsion V^{tor}. Le terme V^{L-J} représente, quant à lui, les interactions à longue distance sous une forme classique de *Lennard-Jones* (potentiel 12-6) modulée par une procédure d'interpolation utilisant des fonctions splines. Cette interpolation permet une continuité avec les autres potentiels.

Les termes répulsifs (V^R) et attractifs (V^A) s'écrivent sous la forme suivante :

paramètre	valeur	paramètre	valeur	paramètre	valeur
$Q(\text{Å})$	0.31346	$B_1(eV)$	12388.792	$\beta_1(\text{Å}^{-1})$	4.7204523
$\alpha(\text{Å}^{-1})$	4.74654	$B_2(eV)$	17.567065	$\beta_2(\text{Å}^{-1})$	1.4332132
$A(eV)$	10953.544	$B_3(eV)$	30.714932	$\beta_3(\text{Å}^{-1})$	1.3826913

Table 3.1 – *Valeurs numériques des paramètres pour les liaisons C-C*

$$V^R(r_{i,j}) = f^c_{i,j}(1 + \frac{Q}{r_{i,j}})A \cdot exp(-\alpha r_{i,j}) \tag{3.22}$$

et

$$V^A(r_{i,j}) = f^c_{i,j} \sum_{n=1}^{3} B_n \cdot exp(-\beta_n r_{i,j}) \tag{3.23}$$

où les valeurs numériques des paramètres peuvent être trouvées dans la Table 3.1. Dans ces deux expressions, la fonction de coupure (*"damping function"*) f^c (notée $w_{i,j}(r_{i,j})$ dans la Ref. [30]) varie de façon douce entre 1 et 0 pour $r_{i,j}$ compris entre $D^{min}_{i,j} = 0,17$ nm et $D^{max}_{i,j} = 0,20$ nm :

$$f^c_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{if } r < D^{min}_{i,j} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos\left(\frac{\pi(r_{i,j} - D^{min}_{i,j})}{D^{max}_{i,j} - D^{min}_{i,j}}\right) & \text{if } D^{min}_{i,j} < r < D^{max}_{i,j} \\ 0 & \text{if } r > D^{max}_{i,j} \end{cases} \tag{3.24}$$

Cette fonction f^c limite donc l'interaction de paire aux plus proches voisins.

La fonction de l'ordre de liaison $b_{i,j}$ peut quant à elle, être écrite comme suit :

$$b_{i,j} = \frac{1}{2}\left(b^{\sigma-\pi}_{i,j} + b^{\sigma-\pi}_{ji} + b^{RC}_{ji} + b^{DH}_{ji}\right) \tag{3.25}$$

où $b^{\sigma-\pi}_{i,j}$ dépend de la coordination locale (ordre de liaison) et des angles de liaison. b^{RC}_{ji} prend en compte la présence d'un radical ou de liaisons π conjuguées, sur l'énergie de covalence. b^{DH}_{ji} dépend de l'angle dièdre entre liaisons C-C lorsque la liaison entre atomes i et j est une liaison double. Globalement, la valeur de $b_{i,j}$ est d'autant plus grande que la liaison est forte. L'expression développée de chacun de ces termes fait apparaître des splines avec un assez grand nombre de paramètres qui ont été ajusté

par référence à des données présentes dans la littérature [34, 30]. Notons que leur expression est très légèrement différente dans ces deux papiers [34, 30].

Leur expression développée ainsi que la dérivation détaillée de l'expression analytique de la force sera présentée dans l'appendice A.

3.4 Élasticité non-linéaire de nanotubes

Abstract :
In this study, we use molecular simulations based on the AIREBO potential function to find new results on the effective Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. For large tensile loadings, this effective Young's modulus is found to decrease significantly down to only 45 % *of its initial value, with a decrease rate which is found, here, to be nonlinear. The dependence with radius or chiral angle of this nonlinear decrease rate is studied.*

For all the tubes tested, we also find values of the initial Young's modulus in good agreement with those of previous studies, and a very linear increase of the tubes' surface area for large axial deformations.

3.4.1 Introduction

Since their identification in 1991 [37], Carbon Nanotubes (CNTs) have attracted a lot of scientific interest due to their exceptional mechanical, thermal, and electronic properties leading to many potential applications [38]. As one of the strongest materials currently known to mankind, CNTs hold great promise for ultra-strong composite materials and nanoelectromechanical systems (NEMS).

In order to make full use of the potential of CNTs for their various promising applications, it is necessary to fully understand their elastic and plastic behavior. In the experimental studies reported in the past, the Young's modulus of CNTs has been measured in transmission electron microscopes [61, 62, 181], with AFM tip manipulation [65], by pulling nanotube ropes [66, 67] and using inelastic light scattering [68]. The average values of Young's modulus of CNTs found by these authors range from 0.40 TPa to 1.8 TPa for a wall thickness of 0.34 nm.

Several theoretical studies using molecular dynamics (MD) simulations [69, 70, 71], *ab initio* first principle calculations [74, 73], tight-binding method [72] and structural

mechanics approach [75] reported that the Young's modulus of CNTs ranged from 0.3 to 1.5 TPa, with most of the values close to that of graphite. Yakobson *et al.* analyzed the plasticity of CNTs by using a dislocation theory [76], and calculated the energy of defect formation as a function of CNT type [159]. Belytschko *et al.* [160] studied the failure of CNTs with both molecular mechanical and MD methods. The predicted range of fracture stresses is 65–93 GPa.

In an experimental study using antiferromagnetic manipulation, Bozovic *et al.* [161] found that single-walled CNTs (SWCNTs) can sustain strain of 30% without breaking. Huang *et al.* [162] even found that a SWCNT could be stretched at least 280% at about 2000 ℃, when submitted to a 2.3 V bias. However, theoretical studies of the elastic properties of CNTs at large deformation are limited, despite their usefulness for engineering applications. Indeed, in most of the previous studies on the elastic behavior of CNTs, the stress-strain relationship is considered to be linear so that stiffness remains constant. However, Xiao and Liao [156], Liew *et al.* [157] and Natsuki and Endo [158] examined the nonlinear elasticity of CNTs by using atomic simulations based on empirical potential functions and continuum analysis. The stress-strain responses are found to be nonlinear under large tensile strain.

In order to explore further this point, we used molecular simulations to compute the effective Young's modulus of SWCNTs with an energy optimization technique. The mechanical response of SWCNTs subjected to different tensile loading is simulated. The decrease rate of the effective Young's modulus is found to be nonlinear and somewhat geometry dependent. Furthermore, we also studied the change of the tube surface area during tensile loading.

Section 2 briefly outlines some technical details of our computational method, while the simulation results will be discussed in section 3 and compared with results from other studies.

3.4.2 Computational Method and Potential Energy Function

In order to obtain relaxed geometries for the CNTs submitted to various tensile loadings, energy minimizations were performed using a simple gradient algorithm. We start with the tubes relaxed in vacuum. Then they are loaded at both ends with a given force F (*i.e.* the $n+m$ leftmost atoms are loaded with $-F$ and the $n+m$ rightmost atoms with $+F$, n and m being the indices defining the nanotube). The atoms are then relaxed to reach the new equilibrium state at different force level until fracture occurs. In our simulations, 4 groups of CNTs with the same chiral angle

chiral angles	0°	10.89°	19.11°	30°
chiral vectors	(10,0) (14,0)	(8,2) (12,3)	(8,4) (10,5)	(6,6) (8,8)
	(18,0) (22,0)	(16,4) (20,5)	(12,6) (14,7)	(10,10) (12,12)

Table 3.2 – *list of SWCNTs studied in this work*

but different radii are placed in vacuum and submitted to various tensile loadings (table 3.2).

The interatomic potential is determined using the AIREBO potential function formulated by S. Stuart *et al.* [30]. This potential is an extension of Brenner's second generation potential [34] and includes long-range atomic interactions and single bond torsional interaction. In this potential the total interatomic potential energy is the sum of that of individual pair interactions :

$$E^b = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left[\begin{array}{l} V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij}) + E_{ij}^{L-J}(r_{ij}) \\ + \sum\limits_{k\neq i,j} \sum\limits_{\ell\neq i,j,k} E_{kij\ell}^{TORS} \end{array} \right], \tag{3.26}$$

where V^R and V^A are the interatomic repulsion and attraction terms between valence electrons, for bound atoms. The bond order function b_{ij} provides the many body effect by depending on the local atomic environment of atoms i and j. The long-range van der Waals interactions are included thanks to the Lennard-Jones 12–6 potential term E^{L-J}. Finally, the torsion interactions are represented by E^{TORS}. Note that the long-range van der Waals interactions must be considered in the case of large deformation to avoid an artificial cut-off barrier, as discussed in Sammalkorpi *et al.* [182]. The inter-atomic force is calculated by the negative gradient of system's total potential energy.

3.4.3 Results and discussion

The continuum elasticity theory is used to model SWCNTs under tensile loading. The value of the wall thickness of SWCNTs is assumed to be 0.34 nm to ease the comparison with the results of most of the previous studies. Note however that there is still no general agreement about the exact value of the wall thickness to be used in continuum mechanics modeling of CNTs, as discussed by Vodenitcharova and Zhang [77]. In our simulations, the stress is calculated as the applied force per deformed crossed section (i.e. wall thickness times $2/pi$ times mean radius) as shown in Figure

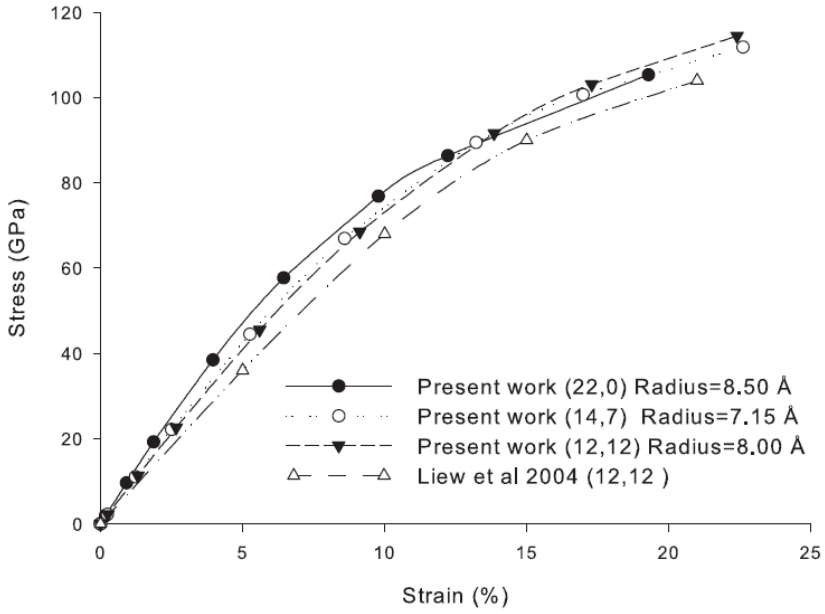


Figure 3.4 – *Stress-strain curves for (22,0),(14,7),(12,12) SWCNTs, compared with Lew et al. [157].*

3.4. Note that this is different to previous works [156, 157] in which the axial force is calculated as the first derivative of strain energy. The effective Young's modulus Y is then simply computed as the ratio of stress over strain $Y = \sigma/\varepsilon$, where the stress is the tensile force per cross sectional area and the strain is given as a percentage of axial elongation compared to the original length of the tube (the tubes lengths are computed as the distance between the geometric centers of the $n + m$ lefmost and $n + m$ rightmost atoms). The original lengths and radii are calculated from the corresponding relaxed SWCNTs in the absence of any imposed loading. Figure 3.5 depicts the changes of mean tube radius evaluated in our simulations. It can be seen that the transversal deformation of SWCNTs is much less important than the axial one, even tending to 0 for strains greater than about 10 % so that, for high strains, the tube surface area of the nanotubes increases nearly linearly with the axial strain.

In Figure 3.6 we can see the significant decrease of Y with the axial deformation. Comparing our results to the effective Young's modulus calculated using the in-plane stiffness model proposed by by Xiao and Liao [156], we find that our values of the effective Young's modulus decrease slightly more slowly than that in the in-plane stiffness model, for the same type of CNTs in the large deformation range. These

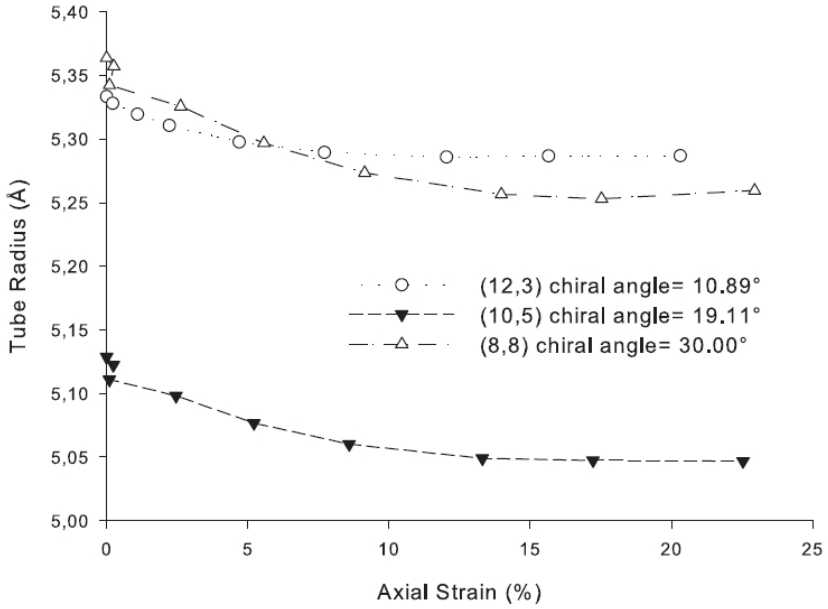


Figure 3.5 – *Changes of SWCNTs' radii during tensile loading versus axial strain.*

differences can be understood as being due to the fact that the long-range van der Waals interaction is not considered in the second generation Brenner's potential [34], but instead, it is considered in this work within AIREBO potential. These differences can also be considered to be due to the fact that the effective Young's modulus is computed by stress over strain ratio in our simulations and is not the outcome of an approximate polynomial fit. Furthermore, for a given set of tubes with almost the same radius, the slope ($\frac{dY}{d\varepsilon}$) depends on the strain and changes with chirality at lower strain. However, at high strain level ($\varepsilon > 15\%$), the slope becomes independent of chirality and Y is approximately linear versus strain.

Alternatively, it can be seen from Figure 3.7 that for a given chiral angle, Y is almost independent of the radius for strains higher than 5%, suggesting that the chirality plays a greater role than the radius at intermediate strains of 5% to 15%. However we can also see that the bigger the radius, the longer the zone for which Y is approximately constant. The effective Young's modulus then decreases nearly linearly with increasing strain until at least $\varepsilon = 15\%$.

To account for the decrease of tensile stiffness, we express the effective Young's modulus Y as a function of a decrease rate D :

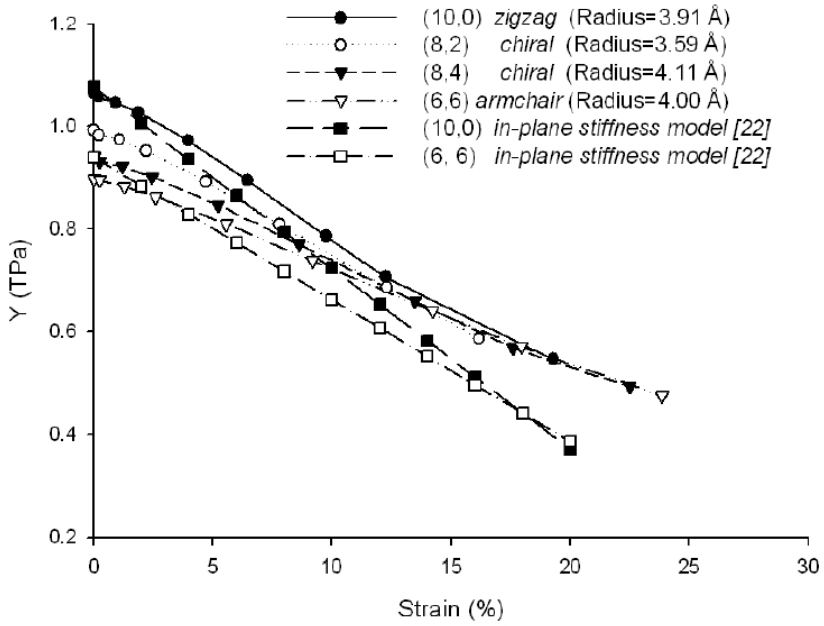


Figure 3.6 – *Effective Young's modulus of (10,0), (8,2), (8,4) and (6,6) SWCNTs under tensile loading versus axial strain, compared with the Young's modulus calculated using an in-plane stiffness model [156].*

$$Y = Y_0(1 - D(\varepsilon)) \tag{3.27}$$

where Y_0 is the linear elasticity limit of Young's modulus, which is plotted in Figure 3.8 as a function of the tube radius. It corresponds to the zero–strain end of curves of Figs. 3.6 and 3.7. The values are in the range of 0.85–1.08 TPa, decreasing with the tube radius and also decreasing with the chiral angle. This is well corresponding to the results reported by several previous works [68, 70, 74, 75]. Furthermore, it can be seen that the zigzag tubes are 'harder' than the chiral tubes of the same radius. This chirality effect is in good agreement with a theoretical study of van Lier *et al.* [73] using *ab-initio* method.

As defined in Eq. 3.27, D is a function of axial strain ranging from 0 to 1. It represents the strain-dependent attenuation of the effective Young's modulus under tensile loading. Its value is plotted in Figs. 3.9 and 3.10.

It can be seen that D depends on both the diameter and the chirality. It is almost linear over a wide strain range from 5% to 15% with a slope nearly independent of

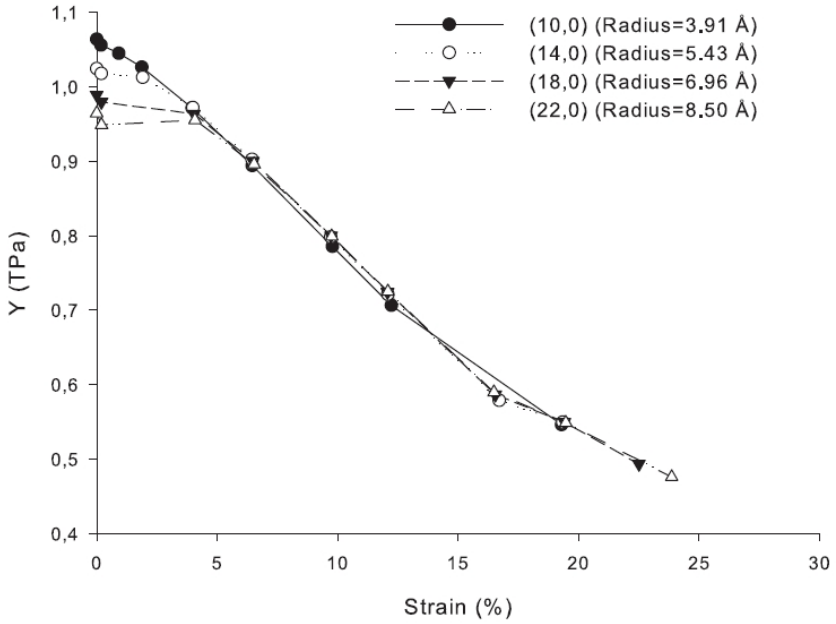


Figure 3.7 – *Effective Young's modulus of one group of zigzag SWCNTs under tensile loading versus axial strain.*

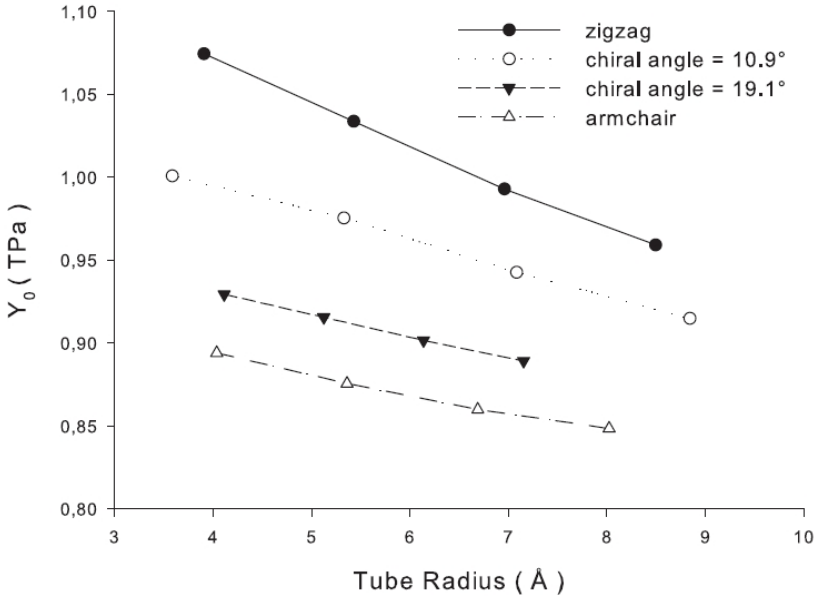


Figure 3.8 – *Initial Young's modulus Y_0 of 4 groups of CNTs with different chiral angles.*

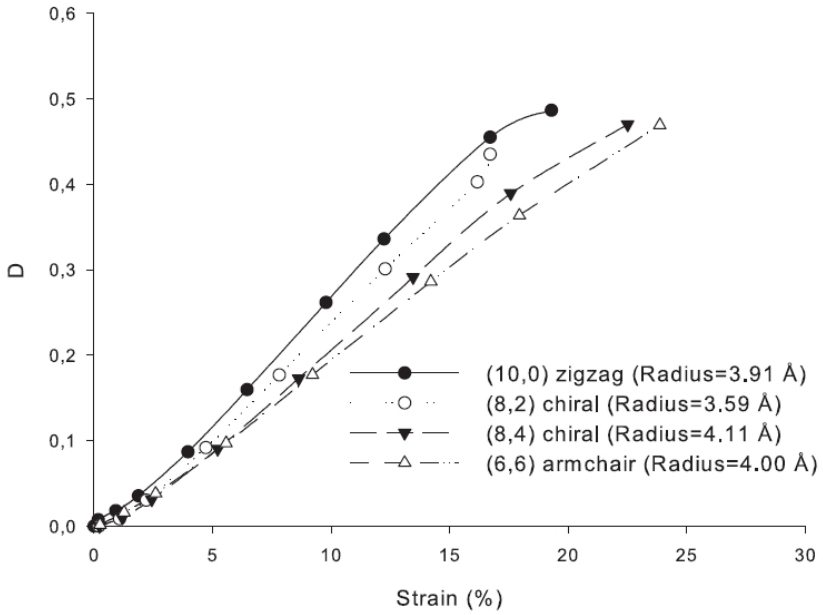


Figure 3.9 – *Decrease rate D of the effective Young's modulus for (10,0), (8,2), (8,4) and (6,6) SWCNTs versus axial strain*

radius but dependent on chirality. This feature is in qualitative agreement with the in-plane stiffness model proposed by Xiao and Liao [156] who consider an expansion of deformation energy which implies that the in–plane stiffness is linear *vs* strain. However here–presented curves for D show a smaller nonlinearity of the elastic behavior in the two regimes $\varepsilon < 5\%$ (as required by the fact that Y should be almost constant at small strain) and $\varepsilon > 15\%$.

In conclusion, we found that the effective Young's modulus of single-walled carbon nanotubes decreases almost linearly under large tensile loading. This decrease rate depends on the tube geometry with chirality, which plays a greater role than the radius at intermediate strains of 5% to 15%. The values of the initial Young's modulus are in good agreement to that of previous studies and depends on the tube radius and chiral angle. Furthermore, the tube surface area is found to increase nearly linearly with increasing axial strain, since the tube diameter increases only slightly with tensile loading.

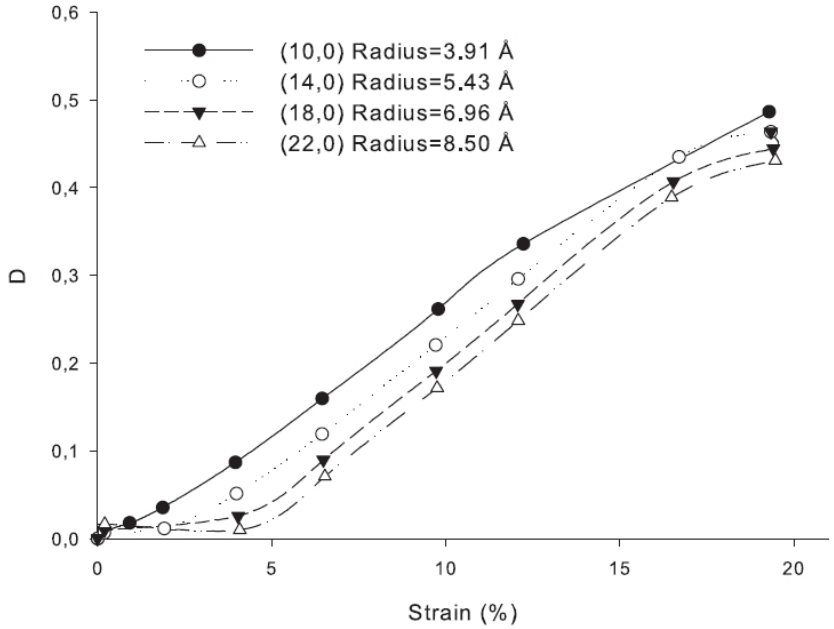


Figure 3.10 – *Decrease rate D of the effective Young's modulus for (10,0), (14,0), (18,0) and (22,0) SWCNTs versus axial strain.*

3.5 Limite de déformation en torsion de CNTs

Abstract :
In this work, the torsion of carbon nanotubes at room temperature is computed by using molecular dynamic simulations based on an atomic reactive empirical potential. The ultimate twist rate and the deformation energy are calculated for single-walled carbon nanotubes with different geometries. We find surface transformations of nanotubes during torsion. Formation of structural defects is observed before the fracture occurs. The torsion of multi-walled nanotubes is also studied. Furthermore, analytical formulas useful for the interatomic force calculation using the AIREBO potential are given in appendix.

3.5.1 Introduction

Carbon nanotube (CNT) is one of the strongest materials currently known to mankind. This results from the high covalent energy of the conjugated bounds between quasi-sp^2 carbon atoms. Their Young's modulus is nearly 1 TPa and their ultimate strain can be up to 60 GPa [35, 36]. The thermal conductivity of CNTs is also very

high (about 4000 W/m.K) [39, 40]. This makes them promising for future nanoelectromechanical systems (NEMS). Recently, it has been reported that CNTs can be used as key rotational elements in a nanoactuator [147] and in an electromechanical quantum oscillator [146]. Their potential application in ultra-high-density optical sweeping and switching devices, bio-mechanical and chemical sensors or electromagnetic transmitters has been mentioned [2]. Furthermore, it was shown by Jiang *et al.* [163] and Zhang *et al.* [164] that multifunctional nanoyarns have been fabricated by twisting multi-walled CNTs (MWCNTs) together.

Understanding the torsional behavior of CNTs for these promising uses is a fundamental issue. In recent experimental studies, Williams *et al.* [154] measured the torsional constants of MWCNTs using atomic force microscopy force distance technique and found that the MWCNTs become stiffer with repeated deflection. Clauss *et al.* [165] presented atomically resolved scanning tunneling microscopy images of twisted armchair single-walled CNTs (SWCNTs) in a crystalline nanotube rope. Papadakis *et al.* [141] characterized nanoresonators incorporating one MWCNT as a torsional spring, and found that inter-shell mechanical coupling varies significantly from one tube to another.

CNTs' conductance is also a important characteristic for their applications. The quantum conductance of CNTs depends strongly on their chirality, which can be changed by torsion [146]. The change of tube's electronic properties due to torsion has been predicted in several theoretical studies [166, 109]. Recently, metal-semiconducting periodic transitions were reported in experiments [146]. Moreover, Ertekin *et al.* [168] studied the ideal torsional strengths and stiffness of zigzag CNTs using first-principle calculations and found that the strength of torsion of MWCNTs is about 20 times larger than for an iron rod of the same size. Wang *et al.* [167] calculated the shear modulus of CNTs with a molecular dynamics (MD) method. The mechanical integrity of SWCNTs was evaluated by Shibutani *et al.* [169] with MD simulations. In this paper, we carry out MD simulations to compute the ultimate torsion deformation of CNTs at room temperature. Related change in deformation energies is also studied. The outline of this paper is as follows. The details about our computational model will be presented in Section II. The results will be shown and discussed in Section III. Then, we draw some conclusions in Section IV. Analytical formulas useful for the interatomic force calculation using the AIREBO potential are given in Appendix.

3.5.2 Methods

To simulate the torsion of CNTs, we start with tubes fixed at one end by a hypothetical substrate and relaxed in vacuum using a temperature scaling thermostat to reach equilibrium at 298 K. An imposed deformation of torsion is then applied at the other end by successive steps of 0.1 degree every 1000 fs. Trajectories of atoms are updated at each iteration step during the simulation by solving Newton's laws of motions, with the leap-frog algorithm and a 1 fs time step. In the framework of the AIREBO potential [30], total potential energy U^p of the system is the collection of that of individual atoms :

$$U^p = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left[V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij}) + V_{ij}^{L-J}(r_{ij}) + \sum_{k\neq i,j} \sum_{\ell \neq i,j,k} V_{kij\ell}^{tor} \right] \tag{3.28}$$

where V^R and V^A are the interatomic repulsion and attraction terms between valence electrons, for bound atoms i and j at a distance r_{ij}. The bond order function b_{ij} provides many body effects by depending on the local atomic environment of atoms i and j. It is the key quantity which allows including the influence of the atomic environment of the bond in the computation of its strength. It is derived from Huckel electronic structure theory. The long-range interactions are included by adding a parameterized *Lennard-Jones* 12-6 potential term V^{L-J} . V^{tor} represents the torsional interactions and depends on atomic dihedral angles. Note that the long-range van der Waals interactions between atoms in the same tube must be considered in the case of large deformation, to avoid an artificial cut-off energy barrier, as discussed in Ref. [36]. b_{ij} can be written as follows.

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{RC} + b_{ji}^{DH} \right) \tag{3.29}$$

where $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ depends on the local coordination of i and j, and the bond angles, b_{ji}^{RC} represents the influence of possible radical character of atom j and of the π bond conjugations on the bond energy. b_{ji}^{DH} depends on the dihedral angle for C-C double bonds. Note that the value of b_{ij} is larger for a stronger bond.

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(\boldsymbol{r}_{ik}) \times G(\cos\theta_{ijk}) \exp(\lambda_{ijk}) + P_{ij} \right]^{-1/2} \tag{3.30}$$

where θ_{ijk} is defined as the angle between vector $\boldsymbol{r}_{ij}$ and $\boldsymbol{r}_{ik}$. P_{ij} and $G(\cos\theta_{ijk})$ are a cubic and a fifth-order polynomial splines, respectively. The inter-atomic force

is then calculated as the negative gradient of the total potential energy of the system. The formulation are presented in Appendix.

3.5.3 Results and Discussions

In this paper we study the torsion of various SWCNTs and of some MWCNTs made with monochiral SWCNTs. The distance between the tube layers is about 0.34 nm. The torsion angle θ is the angle between the initial position of the outer wall and its deformed position, after the imposed rotation of the free end of the CNT by this angle θ, as shown in Figure 3.11.

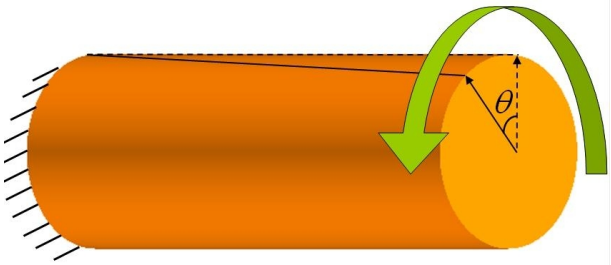


Figure 3.11 – *(Color online) Schematic of the definition of the torsion angle θ. Imposed deformations are applied to one tube end while the other end is kept fixed.*

Periodic buckling waves appear on the tube surface under large torsional deformation. The change of the helical shape of CNTs depends on the tube radius. Figure 3.12. shows the different helical surface shapes of three twisted chiral CNTs of the same length, but different radii just before the fracture occurs. We can see that the buckling period is longer for big tubes than for the small one. Furthermore, we find that the length of each buckling period depends on the torsional angle and the tube radius. In our simulation, the time step between each deformation level is taken to be long enough (10000 step/degree) for letting the tubes have enough time to adapt to the deformation imposed to one end. However, if we would apply torsion with higher speed (e.g. some degrees per *ps*), the fracture could occur earlier and the buckling shape of the surface could be different.

As the deformation of the cross-section of a tube may have an interesting influence on its electric properties [124], we present in Figure 3.13, different shapes of the cross section of a tube twisted to several torsional angles. It can be seen that the section remains circular when the deformation is relatively small. It deforms to an ellipse when deformations become important. Then, with increasing torsional angle, this

Figure 3.12 – *(Color online) Shape of three twisted chiral CNTs with the same length* $L = 9.6nm$ *and the same chiral angle* $= 19.1°$*, just before the fracture occurs, at* $\theta = 630°$*,* $497°$ *and* $427°$*, respectively. Left : (6, 3),* $R = 0.31nm$*; middle : (14, 7),* $R = 0.72nm$*; right : (20, 10),* $R = 1.03nm$*.*

ellipse section rotates around the tube axis with a motion following the direction of deformation applied to the tube end.

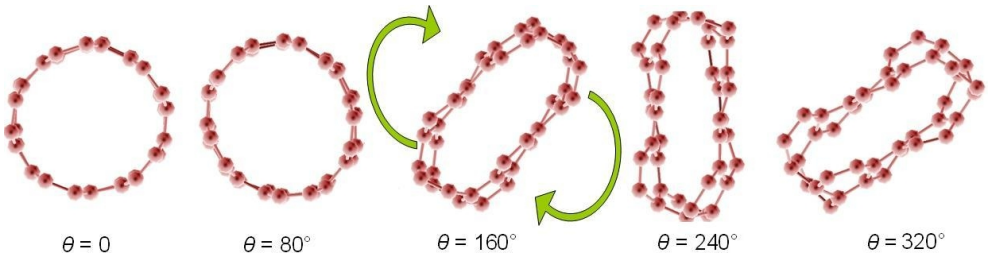


Figure 3.13 – *(Color online) Cross section in the middle of a (5, 5) tube (*$L = 9.5nm$*) under torsional deformation. The green arrows denote the direction of rotation.*

How much torsional deformation can the CNT sustain ? This is an important issue for the CNTs used as torsional elements. In Figure 3.14, we show the fracture of a SWCNT induced by torsional deformation. We can see that when $\theta = 596°$, the honeycomb lattice of the tube is strongly deformed and does not keep anymore its regular hexagonal shape. Then vacancies appear and the fracture of the tube occurs very soon (some *ps*) after the appearance of more defects at the location of the first defect.

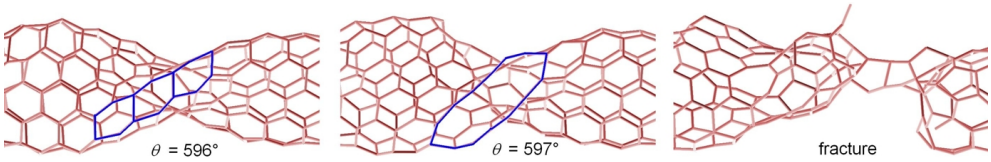


Figure 3.14 – *(Color online) Fracture of a (5, 5) tube (*$L = 9.5nm$*) under torsional deformation.*

In order to present general results from here-studied short tubes, we define the twist rate as the torsion angle θ per unit length of CNTs. We plot in Figure 3.15

the ultimate value of the twist rate (UTR) for 9 SWCNTs with the same length but with different radii and chiralities. It can be seen that the UTR of the small tubes is clearly higher than that of the big ones. We can also see that the UTR of zigzag tubes decreases faster than the UTR of armchair tubes when the tube radius is increased. Thus, we conclude that big armchair tubes can resist better to torsional deformation than big tubes of other chiralities but that it is the contrary for small ones.

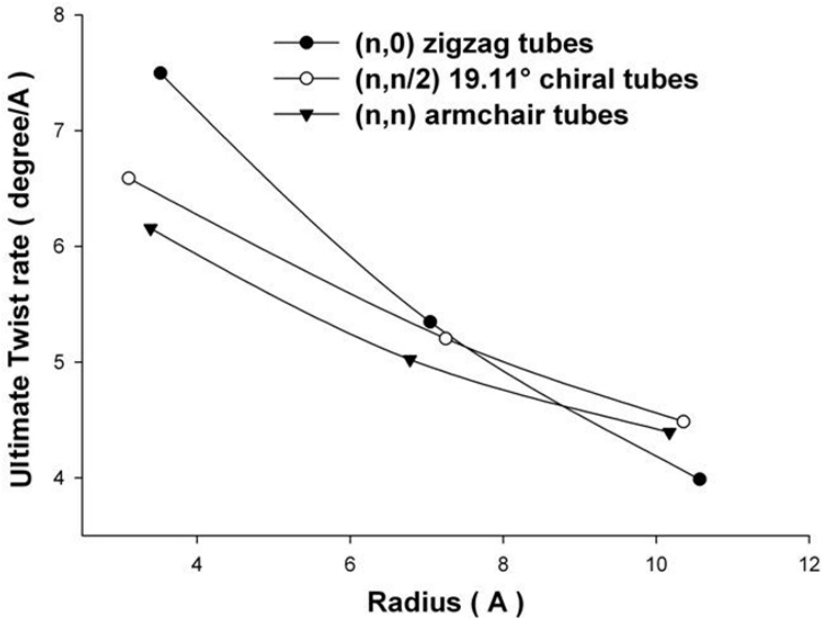


Figure 3.15 – *Ultimate twist rate versus the tube radius for 3 groups of tubes with different chiralities. Each group has 3 tubes with different radii. The length of all these tubes is fixed to 95 Å.*

We also study the effects of tube geometry on the deformation energy of the tube, which is defined here as the change of the total interatomic potential energy of the CNT. It is an important factor coupled to the tube's elastic constant. We plot in Figure 3.16 the torsional energy against the twist rate. We can see in Figure 3.16 (a) that the deformation energy of the biggest tube increases faster than that of the smaller tubes. The ultimate value of deformation energy for the big tubes is lower than that for the smaller one. In Figure 3.16 (b). we use tubes of similar radii and lengths to show that the deformation energy is almost independent of the tube chirality. The increase rate of deformation energy of the zigzag tube is slightly higher than that of the chiral and the armchair ones. This corresponds to the fact that the average axial bond strength of a zigzag SWCNT is slightly higher than that of other tubes with

similar sizes but differing chiralities [73].

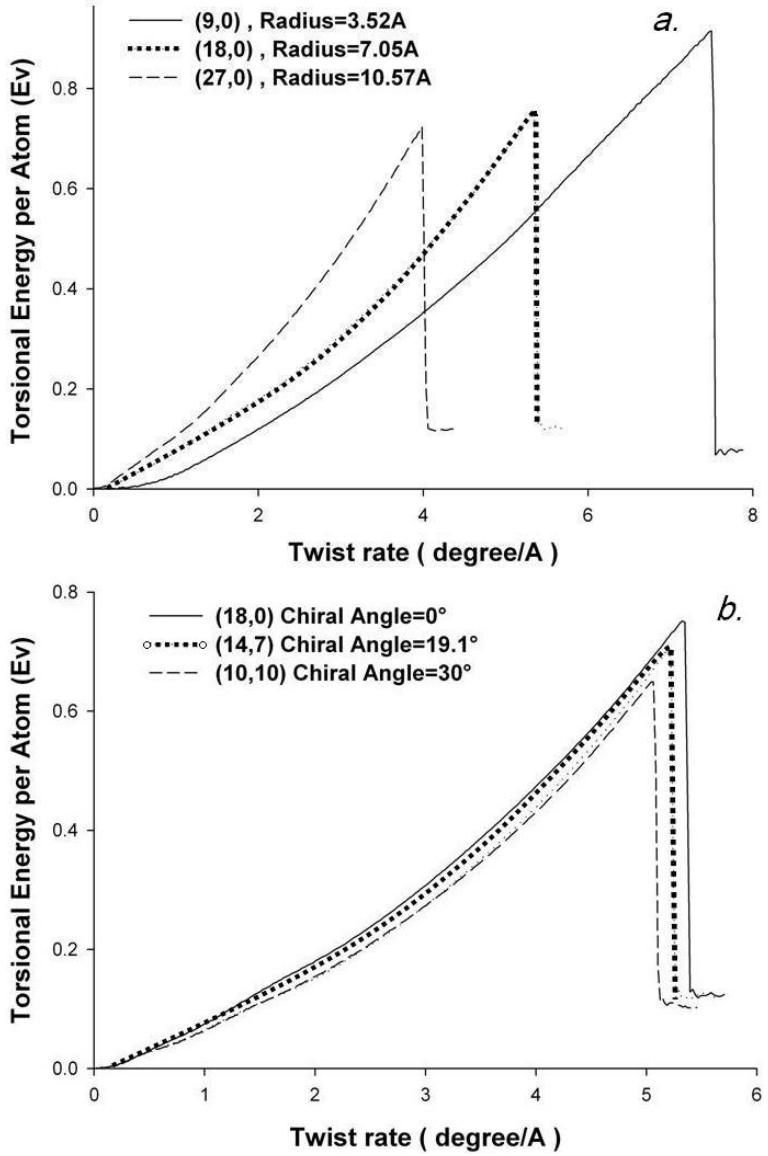


Figure 3.16 – *Deformation energy versus the twist rate for : (a) 3 zigzag tubes with the same length but with different radii, and (b) 3 tubes with almost the same length and radius but with different chiral angles. The deformation energy presented here is the value averages on all the atoms.*

We study also the torsion of multi-walled CNTs (MWCNTs), as demonstrated in

Figure 3.17. It shows how an initially armchair MWCNT breaks under torsion from two directions of observation. We can see the appearance of buckling waves in both the inner and outer layers when the tube is deformed, then the fracture occurs first at the outer layer after the appearance of defects on its surface.

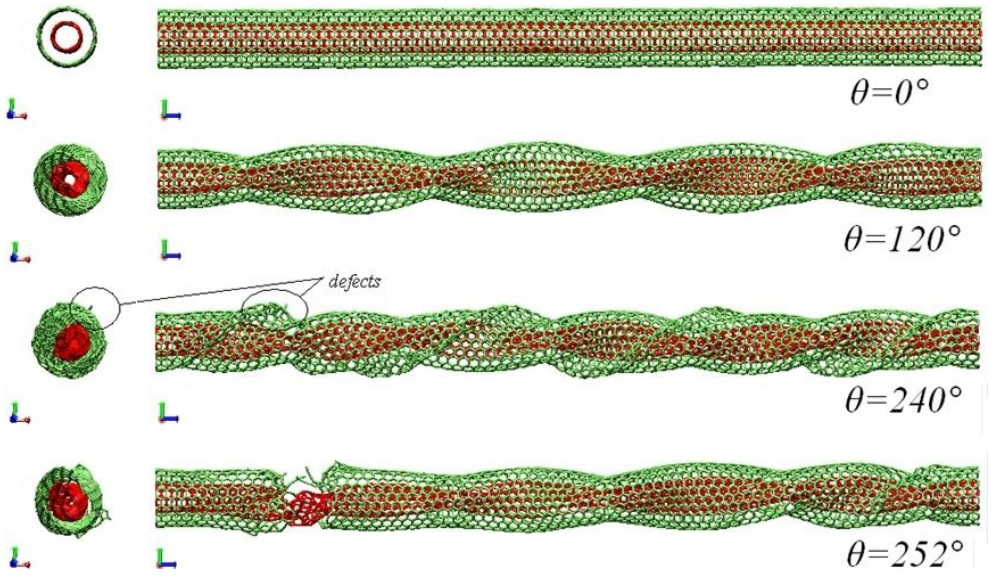


Figure 3.17 – *The torsional deformation and fracture of an MWCNT (5,5)@(10,10) (L = 194.3Å, R = (3.39Å@6.78Å))*

We show the ultimate twist rate of MWCNTs in Table 1. It can be seen that the UTR decreases with the number of carbon layers. As for SWCNTs, it is higher for the zigzag tubes.

The deformation energy of an initially zig-zag MWCNT is plotted in Figure 3.18 (a). against the twist rate. We can see that the energy per atom of the outer layer during the deformation is much higher than for atoms of the inner layer. Furthermore, we can see also that the change of the van der Waals interactions do not play a very important role in the total deformation energy. In Figure 3.18 (b). we can see the corresponding image of the failure of the twisted MWCNT.

In summary, the torsional deformation of CNTs is simulated by using the MD method based on the AIREBO potential. Surface transition from zigzag or armchair to chiral type and periodic buckling waves are observed in our simulations. We observed also the creation of defects and the fracture on the tube surface. The cross section of SWCNTs is found to become an elliptic and rotates around the tube center axis when

MWCNTs	UTR(degree/Å)
(5,5)@(10,10)	2.99
(5,5)@(10,10)@ (15,15) @ (20,20)	1.64
(5,5)@(10,10)@ ... @ 30,30)	0.96
(0,9)@(0,18)	3.66
(0,9)@(0,18)@ (0,27)@(0,36)	2.36
(0,9)@(0,18)@ ... @(0,54)	1.55

Table 3.3 – *Ultimate twist rate of MWCNTs with the same length about 200 Å.*

the deformation is large enough. We calculated the ultimate value of the twist rate and the deformation energy for several types of CNTs with different geometries. We find that the small tubes can be twisted more than the big ones. The ultimate twist rate of zigzag MWCNTs is higher than armchair ones. Moreover, analytical formulas useful for the interatomic force calculation using the AIREBO potential are given in Appendix.

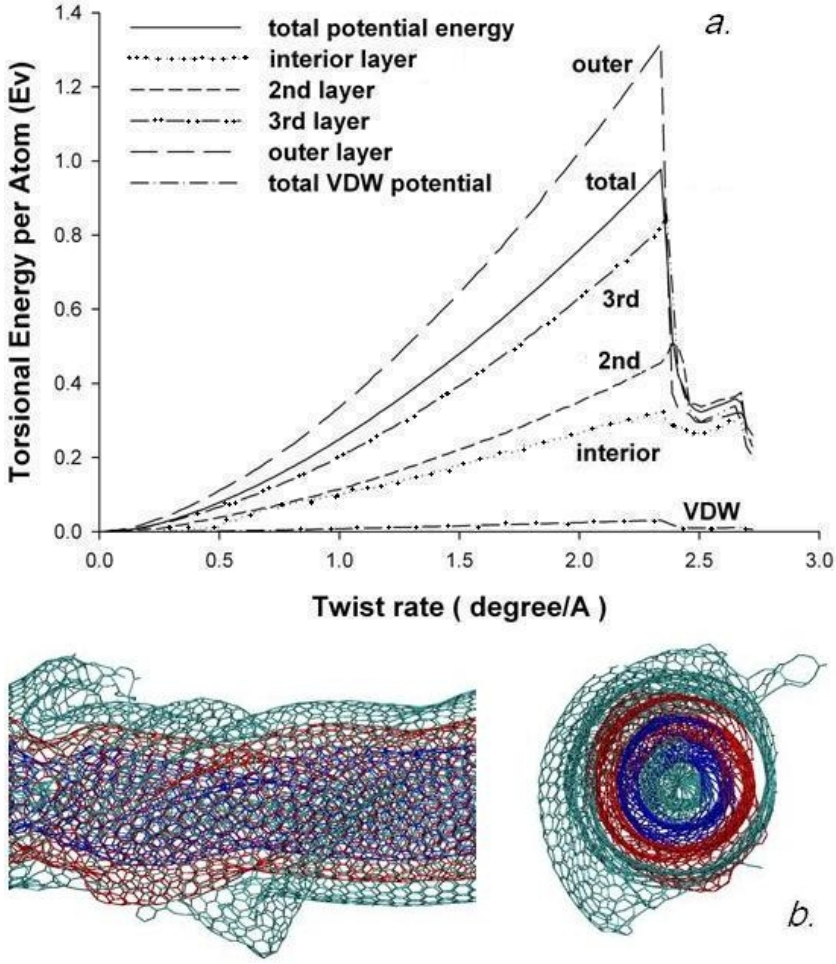


Figure 3.18 – *(a) Average deformation energy (per atom) vs. twist rate for each layer in a MWCNT (0,9)@(0,18)@ (0,27)@(0,36) $L = 84.0\mathring{A}$. The deformation energy is the average value per atom. (b) Failure of this MWCNT under torsional deformation. Top. side view. Bottom. cross-section view.*

Contient : Z. Wang *et al.* Phys. Rev. B, 78, 085425 (2008)

Chapitre 4

Propriétés Électrostatiques

Les théories ont causé plus d'expériences que les expériences n'ont causé de théories.

Joseph Joubert

Comme on l'a vu dans le premier chapitre, la compréhension du comportement des nanotubes de carbone (CNTs) dans un champ électrique extérieur ou dans le cas où ils sont chargés, revêt une importance fondamentale pour optimiser leurs applications dans des systèmes nanoélectromecaniques [3], dans le domaine de l'émission de champ [54], pour des détecteurs chimiques [51] ou pour le stockage de charge [183, 96, 99]. Notons que les études de stockage de charges par les nanotubes sont une étape intéressante pour la compréhension du système plus compliqué consistant en un nanotube environné d'ions en solution aqueuse, pour les applications telles que les muscles artificiels.

Expérimentalement, les propriétés électrostatiques des CNTs ont été étudiées par injection de charges, à l'aide d'un microscope tunnel à force électrique (EFM) [102, 101]. Ceci a permis de confirmer expérimentalement que les charges électriques excédentaires se distribuent quasi uniformément le long du tube sauf aux extrémités où la densité surfacique de charge est beaucoup plus élevée, conformément à l'image classique du pouvoir des pointes. Du coté théorique, cet effet est également retrouvé dans les calculs de distribution de charge sur des SWCNTs tant en théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [104] qu'en électrostatique classique [105] Ces calculs permettent bien de retrouver la forme en " U " caractéristique de l'accumulation de charges dans une zone très courte aux extrémités du tube, mais sont limités à des CNTs plus courts (< 100 nm), que ceux qui sont utilisés expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous décrivons comment une théorie électrostatique classique, utilisant des charges et des dipôles distribués sur chaque atome, calculés de façon auto-cohérente, permet de reproduire des résultats expérimentaux obtenus par M.

Zdrojeck et T. Mélin. Nous commencerons par décrire la méthode employée, puis nous utiliserons l'article écrit avec Zdrojek et Mélin pour comparer des rapports de la densité de charges stockées aux extrémités sur celle des charges réparties quasi-uniformément sur le corps du nanotube. Pour cela, nous avons proposé une procédure d'extrapolation des résultats théoriques obtenus pour des tubes courts vers les longueurs expérimentales. Nous démontrons que la distribution de charge en forme de U précédemment prévue pour les CNTs [104] peut être assez fortement modifiée si l'on prend en compte l'effet de la surface de SiO_2 sous-jacente sur des nanotubes possédant une longueur de l'ordre du micromètre. Nous verrons également que l'accumulation de charge dépend assez fortement de la géométrie ouverte ou fermée des extrémités, pour des tubes courts.

4.1 Principe de la méthode charges-dipôles

Dans nos calculs, les nanotubes portant un excès de charges sont modélisés par un ensemble de charges et de dipôles portés par chaque atome [15, 9, 21]. Cette méthode, bien adaptée au cas des structures carbonées avec des liaisons π, présente a priori des instabilités lorsque les atomes sont trop proches [10] du fait des facteurs en $1/\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^{*}\right|^{\alpha}$ intervenant dans les expressions des énergies d'interaction entre ces entités : lorsque $\boldsymbol{r}$ tend vers $\boldsymbol{r}^{*}$ ces énergies divergent de façon non physique car cela veut seulement dire que le modèle de charges et dipôles **ponctuels** pour décrire le nuage électronique n'est plus valable quand on est trop près de ce nuage. Pour éviter ce genre de problème, plusieurs types de régularisation ont été proposés [184, 185, 186, 187, 22, 188, 189, 23, 190, 191, 192]. Notons que l'équipe d'Åstrand a obtenu et publié les valeurs des paramètres atomiques nécessaires pour utiliser des atomes H, C, N, O, F et Cl avec leur méthode, en comparant les tenseurs de polarisabilité de 115 molécules aliphatiques ou aromatiques obtenus avec leur méthode et avec un calcul quantique *ab initio* [193].

Nous avons quant à nous utilisé un code, développé dans l'équipe, implémentant une procédure de régularisation similaire à celle utilisée dans le calcul des sommations d'Ewald [194, 195]. Ce type de régularisation suppose que les distributions de charges sont en fait gaussiennes et incorpore ce passage de ponctuelle à gaussienne dans les propagateurs [196, 27]. Une alternative, quasiment équivalente, consiste à utiliser ces distributions de charges gaussiennes pour régulariser l'expression de l'énergie totale d'interaction entre charges et ou dipôles ponctuels et/ou champ extérieur [19, 20]. Comme nous le verrons plus loin, on obtient alors les équations permettant de calculer de façon auto-cohérente les charges et les dipôles induits en remarquant que

leur valeur effective doit correspondre à un minimum de cette énergie induite totale. Les expressions analytiques à employer pour ces deux méthodes sont rigoureusement identiques à la seule différence d'un facteur $\sqrt{2}$ dans l'interprétation de la largeur de la gaussienne provenant du fait que dans le premier cas, on n'utilise qu'une seule gaussienne à la fois alors que dans le deuxième cas (régularisation de l'énergie), on en utilise deux à la fois. Nous avons donc pu utiliser le paramétrage proposé par Alexandre Mayer [19, 20].

De plus, pour réaliser une comparaison valable entre nos résultats de calcul et les données expérimentales de Zdrojeck et Mélin, l'effet du substrat de silice supportant les CNTs est pris en compte dans nos calculs en ajoutant des propagateurs de surface correspondant simplement aux interactions avec les charges et dipôles images [197]. La structure atomique relaxée des CNTs a quant à elle été obtenue en minimisant l'énergie des liaisons chimiques entre atomes de carbone, comme au chapitre précédent.

4.1.1 Définition des tenseurs d'interaction (propagateurs)

Dans le modèle charge-dipôle régularisé [19], à chaque atome i est associée une charge nette q_i répartie de façon gaussienne autour du centre de l'atome et un dipôle atomique induit $\boldsymbol{p}_i$ provenant du décalage, induit par un champ électrique extérieur, entre les barycentres des distributions (gaussiennes) de charges positives et négatives de l'atome (cf. Figure 4.1).

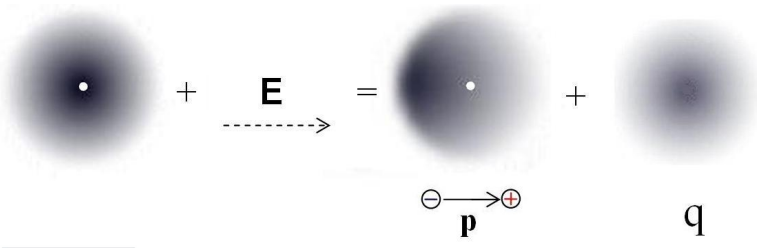


Figure 4.1 – *Schéma de principe du modèle charge-dipole régularisé. E représente le champ électrique extérieur.*

Dans ce cadre, l'énergie électrostatique totale U^{elec} pour un système de N atomes peut être écrite comme suit :

$$U^{elec} = \sum_{i=1}^{N} q_i(\chi_i + V_{0,i}) - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{E_{0,i}} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i T_{q-q}^{i,j} q_j - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} q_j - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} \cdot \boldsymbol{p}_j \quad (4.1)$$

Où χ_i est l'affinité électronique de l'atome i, $V_{0,i}$ le potentiel électrique sur l'atome i dû au champ électrique $\boldsymbol{E_{0,i}}$ imposé par l'extérieur du système des N atomes sur celui ci. $T_{q-q}^{i,j}$ est le champ tensoriel d'interaction (d'ordre 0) permettant de calculer l'énergie d'interaction entre une charge q_i située en $\boldsymbol{r}_i$ et une charge q_j située en $\boldsymbol{r}_j$ à une distance $r_{i,j}$ de q_i (si ces charges peuvent être considérées ponctuelles, $T_{q-q}^{i,j}$ est donné par l'expression classique $T_{q-q}^{i,j} = (1/4\pi\epsilon_0) \times (1/r_{ij})$). $\boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} = -\nabla_{\boldsymbol{r}_i} T_{q-q}^{i,j}$ est le champ tensoriel (d'ordre 1) permettant de calculer l'énergie d'interaction entre une charge et un dipôle, tandis que. $\boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} = -\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \otimes \nabla_{\boldsymbol{r}_i} T_{q-q}^{i,j}$ est le champ tensoriel (d'ordre 2) permettant de calculer l'énergie d'interaction entre deux dipôles.

$T_{q-q}^{i,j}$ peut également être vue comme la quantité (propagateur) permettant de calculer le potentiel électrique en $\boldsymbol{r}_i$ créé par une charge q_j située en $\boldsymbol{r}_j$ par $V_i = T_{q-q}^{i,j} q_j$. De même, $T_{p-q}^{i,j}$ est le propagateur permettant de calculer le champ électrique en $\boldsymbol{r}_i$ créé par une charge q_j située en $\boldsymbol{r}_j$ par $\boldsymbol{E}_i = T_{p-q}^{i,j} q_j$. On pourrait d'ailleurs définir également $T_{q-p}^{i,j} = \nabla_{\boldsymbol{r}_j} T_{q-q}^{i,j}$ le propagateur permettant de calculer le potentiel électrique en $\boldsymbol{r}_i$ créé par un dipôle $\boldsymbol{p}_j$ située en $\boldsymbol{r}_j$ par $V_i = T_{q-p}^{i,j} \boldsymbol{p}_j$. Dans le vide, $T_{q-p}^{i,j} = T_{p-q}^{i,j}$, mais ce n'est plus vrai au voisinage d'une surface. Enfin, $T_{p-p}^{i,j}$ est le propagateur permettant de calculer le champ électrique en $\boldsymbol{r}_i$ créé par un dipôle $\boldsymbol{p}_j$ située en $\boldsymbol{r}_j$ par $\boldsymbol{E}_i = T_{p-p}^{i,j} \boldsymbol{p}_j$.

Voyons maintenant l'expression de ces tenseurs d'interaction, dans le vide, lorsque la charge sur chaque atome est supposée répartie selon une densité volumique de charge gaussienne

$$\rho_i(\boldsymbol{r}) = \frac{q_i}{\pi^{3/2} R^3} \exp\left(-\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i\right|^2 / R^2\right) \quad (4.2)$$

où $\boldsymbol{r}_i$ est le centre de l'atome i.

On obtient alors [27, 19] :

$$T_{q-q}^{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\texttt{erf}\left[r_{i,j} / \left(\sqrt{2}R\right)\right]}{r_{i,j}} \quad (4.3)$$

$$\boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\boldsymbol{r}_{i,j}}{r_{i,j}^3}\left[\mathtt{erf}\left(\frac{r_{i,j}}{\sqrt{2}R}\right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{r_{i,j}}{R}e^{-r_{i,j}^2/2R^2}\right] \tag{4.4}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} = \; & \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{3\boldsymbol{r}_{i,j}\otimes\boldsymbol{r}_{i,j} - r_{i,j}^2\boldsymbol{I}}{r_{i,j}^5}\left[\mathtt{erf}\left(\frac{r_{i,j}}{\sqrt{2}R}\right) - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{r_{i,j}}{R}e^{-r_{i,j}^2/2R^2}\right] \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{1}{R^3}\frac{\boldsymbol{r}_{i,j}\otimes\boldsymbol{r}_{i,j}}{r_{i,j}^2}e^{-r_{i,j}^2/2R^2}\end{aligned} \tag{4.5}$$

La valeur de R utilisée dans notre étude pour des atomes triplement liés est d'environ $0,06862$ nm. Elle correspond à la valeur ajustée par A. Mayer pour reproduire la polarisabilité des nanotubes métalliques [18]. Comme les atomes d'une extrémité d'un tube ouvert ne sont que doublement liés, nous avons adopté une valeur différente de R pour ces atomes. Nous avons pris 0.09 nm (environ 1.3 fois celui de l'atome de carbone avec trois liaisons chimiques), afin de bien reproduire les résultats de calculs *ab initio* (DFT) de Keblinski *et al.* (cf. Figure 4.2).

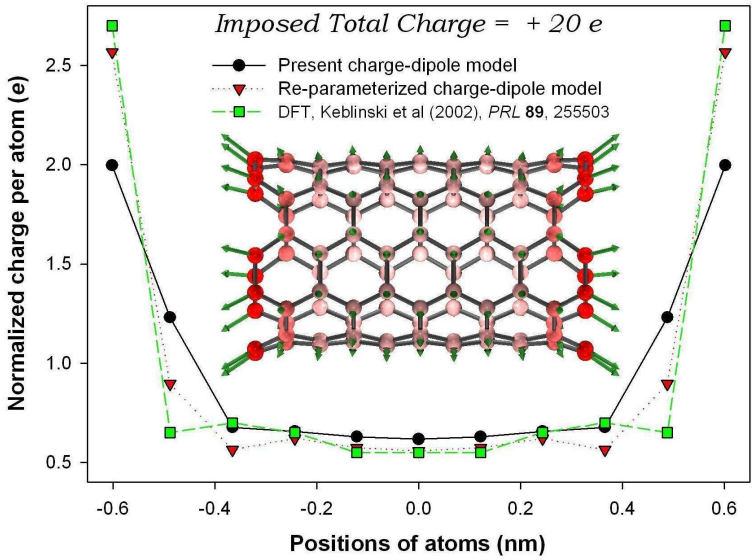


Figure 4.2 – *Distribution de charge le long de l'axe d'un SWCNT (5, 5) ouvert et relaxé (*110 *atomes). L'intensité de la couleur de coloration des atomes est proportionnelle à la densité de charge. Les flèches représentent les dipôles. La courbe en vert correspond au calcul de référence de Keblinski et al., celle en noire au modèle charges-dipôles avec une largeur R égale pour tous les atomes et la courbe en rouge au modèle charges-dipôles avec une largeur R ajustée séparément pour les atomes possédant seulement* 2 *liaisons*

Notons que cette quantité R peut être reliée à une polarisabilité isotrope des

atomes de carbone en considérant l'énergie propre d'un système d'un dipôle induit. En effet, celle-ci peut s'écrire aussi bien

$$\frac{1}{2}\boldsymbol{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \cdot \boldsymbol{p}_i \tag{4.6}$$

que

$$\lim r_{i,j} \to 0 - \frac{1}{2}\boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j}\boldsymbol{p}_i \tag{4.7}$$

Compte tenu du fait que $\lim r_{i,j} \to 0 \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\boldsymbol{I}}{3}$ où $\boldsymbol{I}$ représente le tenseur unité d'ordre 2, on en déduit que :

$$\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} = 3\sqrt{\frac{\pi}{2}}R^3 \tag{4.8}$$

Les expressions précédentes sont valables dans le vide, alors que dans les expériences d'EFM [100, 102, 103], les nanotubes sont adsorbés sur un substrat. Pour prendre en compte les changements dans les distributions de charges et de dipôles dus à la présence du substrat, nous le modélisons par un demi-espace infini de permittivité relative ϵ_r, limité par une surface plane. Dès lors, nous pouvons soit rajouter des charges et des dipôles images au système [197], ce qui en double sa taille , soit modifier l'expression des propagateurs pour introduire des termes supplémentaires dus à la présence du demi-espace infini. Dans le premier cas, on rajoute tout d'abord N charges $q_i^* = -\Delta q_i$ en $\boldsymbol{r}_i^*$ symétrique de $\boldsymbol{r}_i$ par rapport à la surface, avec $\Delta = (\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 1)$. On rajoute également N dipôles $\boldsymbol{p}_i^*$ tels que, pour une surface perpendiculaire à l'axe des z, on a $\boldsymbol{p}_i^* = (-\Delta p_{i,x}, -\Delta p_{i,y}, \Delta p_{i,z})$.

Dans le deuxième cas, on rajoute aux $T_{i,j}$ du vide des propagateurs de surface $S_{i,j}$ tels que :

$$S_{q-q}^{i,j}q_j = T_{q-q}^{i,j}q_j^*, \boldsymbol{S}_{p-q}^{i,j}q_i = \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j}q_i^*, \boldsymbol{S}_{q-p}^{i,j}\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{T}_{q-p}^{i,j}\boldsymbol{p}_i^* et \boldsymbol{S}_{p-p}^{i,j}\boldsymbol{p}_i = \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j}\boldsymbol{p}_i^* \tag{4.9}$$

On garde alors un système de même taille que s'il était dans le vide, mais avec des interactions un peu plus longues à calculer, puisque dans l'expression de l'énergie électrostatique totale du système (Eq. 4.1), il faut remplacer les $T^{i,j}$ par $T^{i,j} + S^{i,j}$. Notons que, compte tenu des distances en jeu, il n'y a pas besoin de régulariser ces propagateurs. Leurs expressions détaillées sont données ci-dessous.

$$S_{q-q}^{(i,j)} \equiv \left(\frac{\Delta}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{-1}{\left|\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j^*}\right|} \tag{4.10}$$

$$\boldsymbol{S}_{q-p}^{(i,j)} \equiv \left(\frac{\Delta}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{-\left(x_i - x_j\right)\vec{u}_x - \left(y_i - y_j\right)\vec{u}_y + \left(z_i + z_j\right)\vec{u}_z}{\left|\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j^*}\right|^3} \tag{4.11}$$

$$\boldsymbol{S}_{p-q}^{(i,j)} \equiv \left(\frac{\Delta}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{-\left(x_i - x_j\right)\vec{u}_x - \left(y_i - y_j\right)\vec{u}_y - \left(z_i + z_j\right)\vec{u}_z}{\left|\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j^*}\right|^3} \tag{4.12}$$

$$\begin{array}{l}\boldsymbol{S}_{p-p}^{(i,j)} = \left(\frac{\Delta}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{\left|\boldsymbol{r_i}-\boldsymbol{r_j^*}\right|^5}\right) \\ \left[\begin{array}{ccc} \Delta Y^2 + \Delta Z^2 - 2\Delta X^2 & -3\Delta X\Delta Y & 3\Delta X\Delta Z \\ -3\Delta X\Delta Y & \Delta X^2 + \Delta Z^2 - 2\Delta Y^2 & 3\Delta Y\Delta Z \\ -3\Delta X\Delta Z & -3\Delta Y\Delta Z & 2\Delta Z^2 - \Delta X^2 - \Delta Y^2 \end{array}\right]\end{array} \tag{4.13}$$

Où $\Delta X = x_i - x_j$, $\Delta Y = y_i - y_j$, $\Delta Z = z_i + z_j$.

Comme nous souhaitions reproduire les résultats expérimentaux de Zdrojek *et al.* obtenus sur SiO_2, nous avons utilisé $\epsilon_r = 4,0$ pour calculer le coefficient Δ intervenant dans ces propagateurs et que nous avons pris $d = 0,34$ nm comme distance moyenne d'adsorption de tous les tubes considérés, sur la surface de SiO_2 [198, 199], bien que nous soyons conscient du fait que d puisse légèrement varier avec le rayon du tube R.

4.1.2 Obtention du système d'équations à résoudre

Le point clé de la méthode consiste à exprimer le fait que la distribution des charges et dipôles dans le système doit être un état d'équilibre du système. Les distributions doivent donc correspondre à un minimum de l'énergie électrostatique totale en tant que fonction des q_i et des $\boldsymbol{p}_i$. On doit donc avoir :

$$\forall i = 1, ..., N \quad \frac{\partial U^{elec}}{\partial q_i} = \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,x}} = \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,y}} = \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,z}} = 0 \tag{4.14}$$

Le calcul explicite de ces dérivées partielles, nous permet d'obtenir un système de N équations scalaires linéaires (dérivation par rapport aux q_i) et N équations vectorielles linéaires (dérivation par rapport aux $\boldsymbol{p}_i$), soit $4N$ équations scalaires au total. Dans le vide, cela donne :

$$\forall i = 1, ..., N \quad \begin{cases} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} \otimes \boldsymbol{p}_j + \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} q_j = -\boldsymbol{E}_{\mathbf{0},\boldsymbol{I}} \\ \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} \cdot \boldsymbol{p}_j + \sum_{j=1}^{N} T_{q-q}^{i,j} q_j = -(\chi_i + V_{0,i}) \end{cases} \tag{4.15}$$

tandis qu'au voisinage d'un demi espace limité par une surface plane, il suffit de remplacer les $T^{i,j}$ par $T^{i,j} + S^{i,j}$.

Ces $4N$ équations peuvent être mises formellement, sous forme d'une équation matricielle avec des blocs :

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{T}_{q-q} & \boldsymbol{T}_{p-q}^{\dagger} \\ \boldsymbol{T}_{p-q} & \boldsymbol{T}_{p-p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ \boldsymbol{p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\chi - \boldsymbol{V}_0 \\ -\boldsymbol{E}_0 \end{pmatrix} \tag{4.16}$$

où $\boldsymbol{T}_{q-q}$ est un bloc à N lignes et N colonnes formé avec les N^2 quantités scalaires $T_{i,j}^{q-q}$, $\boldsymbol{T}_{p-q}$ est un bloc à $3N$ lignes et N colonnes formé en empilant les N^2 quantités vectorielles $T_{i,j}^{p-q}$, $\boldsymbol{T}_{p-q}^{\dagger}$ est le transposé du bloc précédent, $\boldsymbol{T}_{p-p}$ est un bloc à $3N$ lignes et $3N$ colonnes formé en empilant les N^2 matrices(3×3) $T_{i,j}^{p-p}$, $\boldsymbol{q}$ est un vecteur à N composantes contenant les q_i (à déterminer), $\boldsymbol{p}$ est un vecteur à $3N$ composantes contenant les N $\boldsymbol{p}_i$ (à déterminer), $-\chi - \boldsymbol{V}_0$ est un vecteur à N composantes contenant les quantités $-\chi_i - \boldsymbol{V}_{0,i}$ et $-\boldsymbol{E}_0$ est un vecteur à $3N$ composantes contenant les $-\boldsymbol{E}_{0,i}$.

La résolution de ce système linéaire $(4N \times 4N)$ permet donc d'obtenir toutes les charges et dipôles induits recherchés.

Dans la formulation ci-dessus, la charge totale du système n'est pas contrainte, ce qui, dans la pratique, ne pose pas de problème pour des nanotubes neutres puisque, après calculs la charge totale reste faible. Par contre, si l'on s'intéresse maintenant à des nanotubes portant une charge nette comme dans l'expérience de Zdrojeck et Mélin, il est nécessaire d'utiliser un multiplicateur de Lagrange λ pour imposer cette contrainte supplémentaire $\sum_i(q_i) = Q^{tot}$. On rajoute donc un terme $\lambda \times \sum_i(q_i) - Q^{tot}$ dans l'expression de l'énergie électrostatique totale et une nouvelle équation $\partial U^{elec}/\partial\lambda = 0$. Il est donc nécessaire de rajouter une ligne et une colonne au système pour prendre en compte cette contrainte :

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{T}_{q-q} & \boldsymbol{T}_{p-q} & 1 \\ -\boldsymbol{T}_{p-q} & \boldsymbol{T}_{p-p} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{q} \\ \boldsymbol{p} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\chi - \boldsymbol{V} \\ -\boldsymbol{E} \\ Q_{tot} \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

Notons en passant que l'on pourrait très bien traiter plusieurs nanotubes avec des charges différentes en utilisant autant de multiplicateurs de Lagrange que de molécules et que la résolution de ce système dense est faite en utilisant la routine DGESV de la bibliothèque LAPACK, disponible en version optimisée par les constructeurs sur toutes les machines.

4.2 Accumulation de charges électriques

Dans cette section, nous reproduisons l'article soumis en collaboration avec M. Zdrojeck (Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Poland) et T. Mélin (IEMN, Villeneuve d'Ascq, France), dans lequel nous comparons les résultats de la méthode développée ci-dessus avec leurs résultats expérimentaux. Il nous a pour cela fallu développer une procédure d'extrapolation des valeurs de rapport de densités surfaciques de charges calculées pour des tubes courts, compatibles avec les limitations des ordinateurs que nous utilisons, vers les longueurs caractéristiques des nanotubes expérimentaux. Nous avons utilisé pour cela une forme inspirée de l'expression approchée de la capacité d'un cylindre métallique creux. Cette origine physique réaliste de la fonction de lissage nous a permis d'obtenir un très bon accord quantitatif entre théorie et expérience et d'utiliser ce bon accord pour regarder plus finement ce qui se passe aux extrémités de tubes ouverts ou fermés de diamètres variables que ce qu'il est possible de faire expérimentalement.

Abstract

We present a detailed study of the static enhancement effects of electric charges in μm-long single-walled carbon nanotubes, using theoretically an atomic charge-dipole model and experimentally electrostatic force microscopy. We demonstrate that nanotubes exhibit at their ends surprisingly weak charge enhancements which decrease with the nanotube length and increase with the nanotube radius. A quantitative agreement is obtained between theory and experiments.

Understanding of the properties of electric charges in carbon nanotubes (CNTs) is one of the important issues for their promising applications in nanoelectromechanical systems [3], field emission [54], chemical sensors [51] and charge storage [183, 96, 99]. A key-aspect of the electrostatics of these one-dimensional systems is the knowledge of the distribution of electric charges along the nanotubes, because charges are likely to accumulate at the nanotube ends due to Coulomb repulsion. Theoretical predictions have been established for this effect, but not in the range of lengths accessible from

experiments, so that no comparison has been established between theory and experimental observations so far. More precisely, the electrostatic properties of single-walled nanotubes (SWCNTs) have been addressed on the one hand using electric force microscopy (EFM) experiments [200, 201] coupled to charge injection techniques [102, 101]. Results obtained for μm-long nanotubes indicated that electric charges are distributed rather uniformly along the tube length, with however no theoretical support in this range of nanotube length. On the other hand, in theoretical studies, density functional theory [104] and classical electrostatics [105] calculations have been performed to compute the charge distribution in SWCNTs, and have predicted U-like shapes due to a charge accumulation at the nanotube ends. These calculations however only hold for short ($<$ 100 nm) nanotube lengths, which are not easily accessible from experiments.

It is the scope of this paper to provide a combined experimental and theory work on this issue. We present a detailed study of the static enhancement effects of electric charges in SWCNTs, using theoretically an atomic charge-dipole model and experimentally electrostatic force microscopy. It is demonstrated that the U-like shape of the charge distribution expected for short nanotubes is replaced in the case of μm-long tubes by weak charge enhancements localized at the nanotube ends, in agreement with the experimental values for the enhancement factors (up to few tens of %) observed from EFM and charge injection experiments. The dependence of the charge enhancement factors on the nanotube radius has also been measured from EFM experiments, and falls in quantitative agreement with theoretical preditions for μm-long tubes.

The paper is organized as follows : we first describe the numerical calculations of the charge distribution along nanotubes using the atomic charge-dipole model and the results obtained for short nanotubes with open or closed caps, either considered in vacuum or on a SiO_2 substrate. The extrapolation procedure to the case of μm-long nanotubes is then presented, and compared with experimental EFM measurements of charge enhancement factors on SWCNTs. We finally discuss the dependence of the enhancement factors as a function of the nanotube radius.

In the theoretical calculations presented throughout this work, the interactions between the electric charges and the induced dipoles are described using the Gaussian-regularized atomic charge-dipole interaction model [19, 20], in which the atoms are treated as interacting polarizable points with free charges, and the distribution of charges and dipoles are determined by the fact that their static equilibrium state should correspond to the minimum value of the total molecular electrostatic energy. Compared with classical Coulomb-law-based models in which only charges are consi-

dered, this model provides a more accurate description of electrostatic properties of CNTs, since the charges, the induced dipoles and the atomic polarizabilities are taken into account.

In order to achieve a valid comparison between experimental data and calculation results, the effect of a SiO_2 substrate (nanotubes are usually deposited on a SiO_2 thin film in experiments) is also taken into account in our calculations, by adding surface-induced terms to the vacuum electrostatic interaction tensors using the method of mirror images [197]. The dielectric constant of SiO_2 is taken as 4.0. The average distance between the bottom of the tubes and the SiO_2 surface is set to $d = 0.34$ nm after the computed CNT-SiO_2 long-range interacting configurations from Refs.[198, 199]. Furthermore, we note that d can slightly vary with the tube radius R. It will however be fixed to 0.34 nm in this work as an average value. The atomic structure of CNTs is then optimized by energy minimization using the method of conjugated gradient based on a many-body chemical potential model AIREBO (adaptive interatomic reactive empirical bond order) [30]. Linear charge densities of $0.055e$/nm have been used in calculations, so as to match linear charge densities observed experimentally [202].

To illustrate the typical outputs of the atomic-scale calculations, we show in Fig. 4.3 the charge distribution at the end of a (9, 0) CNT of length $L \approx 11.5$ nm and average charge density $\sigma^{ave} = -6.6 \times 10^{-4} e$/atom. The color of the atoms is proportional to their charge in the figure. We represented here for sake of clarity the four distinct situations in which the nanotube exhibits either a closed (Fig. 4.3a and c) or an open (Fig. 4.3b and d) cap structure, and the tube is either considered in vacuum (Fig. 4.3a and b) or deposited on a SiO_2 substrate (Fig. 4.3c and d). As seen from Fig. 4.3, the charge density at the tube ends is higher than that at other parts of the tubes in all situations. The maximum charge density on the opened cap is here about twice that on the closed one for this small-radius tube. Finally, when the tube is deposited on the SiO_2 surface, electrons are attracted by their image charge towards the SiO_2 surface, as a typical semi-space effect.

Since the nanotubes used in experiments have lengths in the micrometer range, and since this scale can hardly be directly addressed by calculations using atomic models due to the limit of computational resources, the issue about the relationship between the tube length L and the charge distribution needs to be carefully addressed, so as to later extrapolate charge enhancement factors to the length scales of interest in experiments. The length dependence of the charge enhancements at the nanotube ends is illustrated in Fig. 4.4, in which we plotted the local average charge density as a function of the position along the nanotube (the x-axis origin in Fig. 4.4 corresponds

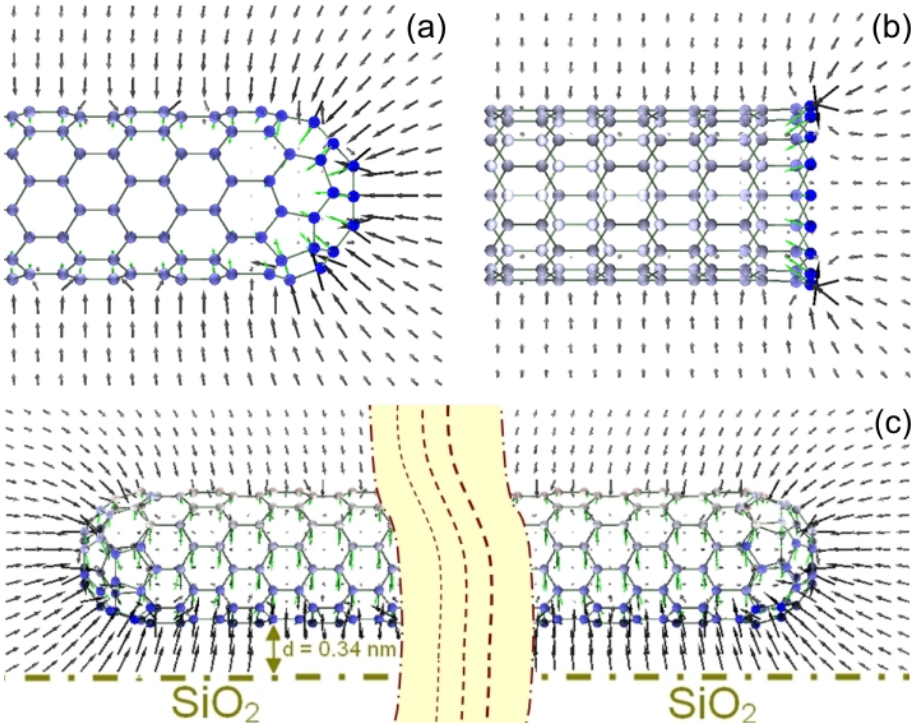


Figure 4.3 – *(Color online) Charge distribution at the ends of an open-ended and a closed-ended (9, 0) SWCNTs ($L \approx 11.5$ nm, $\sigma^{ave} = -6.6 \times 10^{-4} e/atom$) in free space ((a) and (b)) and on the SiO_2 substrate((c) and (d)). The color of the atoms is proportional to the local charge density. The green vectors stand for the induced atomic dipoles. The dark arrows stand for the local electric fields induced by the net charge, their length and color are proportional to the field intensity. (a) The minimum and maximum atomic charge densities in this tube are : $\sigma^{min} = -5.3 \times 10^{-4}$ $e/atom$ and $\sigma^{max} = -16 \times 10^{-4}$ $e/atom$, respectively. (b) $\sigma^{min} = -5.2 \times 10^{-4}$ $e/atom$ and $\sigma^{max} = -34 \times 10^{-4}$ $e/atom$. (c) $\sigma^{min} = +5.6 \times 10^{-4}$ $e/atom$ and $\sigma^{max} = -34 \times 10^{-4}$ $e/atom$. (d) $\sigma^{min} = +5.8 \times 10^{-4}$ $e/atom$ and $\sigma^{max} = -74 \times 10^{-4}$ $e/atom$.*

to the nanotube midpoint). The local average charge density is defined from the charge carried by individual CNT atoms, when averaged along the nanotube circumference and along a fraction of the length L of the CNT (this fraction is taken as $10\%L$ in Fig. 4.4). σ^{ave} is the quantity which can be accessed experimentally from EFM techniques [202]. The typical shape of the CNT charge distribution observed in Fig. 4.4 corresponds to the U-like shape expected for short nanotubes [104], but the charge enhancement at the tube ends is already seen to become less significant when the tube gets longer. Furthermore, we can also see that the charge enhancement is weaker

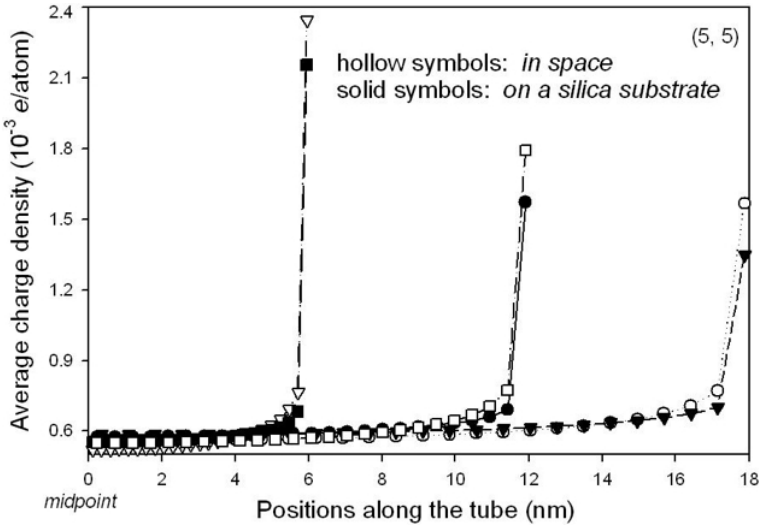


Figure 4.4 – *Charge profile along three (9, 0) SWCNTs with different tube lengths L, in space (hollow symbols) and upon a SiO_2 surface (solid symbols), using a separation distance $d = 0.34$ nm (see text). The total net charge density on each tube σ^{ave} is fixed to $6.4 \times 10^{-4} e/atom$ (equivalently, $0.055e/$ nm). Each point is calculated as the average value of the charge carried by the nanotube atoms over 10% L.*

when the ends of the tubes are closed and when the nanotubes are placed on the SiO_2 surface. The latter effect can be understood by the fact that the net nanotube charge is located at the CNT side close to the substrate (see Fig. 4.3 (c) and (d)), which leads to an effective reduction of the charge-distributed area in the non-axial direction, similar to an effective decrease of the nanotube radius R, which will be discussed further in this paper (see Fig. 4.8).

We now focus on charge enhancements for μm-long nanotubes, and their comparison with experimental results. Since the spatial resolution in EFM experiments is about 100nm (this resolution is mostly limited by the tip-substrate separation during EFM detection), we now consider the enhancement zone in our calculation as a zone of length $10\%L$ at the tube end, and define the charge enhancement ratio φ as the ratio between the charge density σ^{end} averaged in the zone of length $10\%L$ at the end of the nanotube, and the charge density σ^{middle} at the center of the nanotube. The influence of the tube length on the charge enhancement ratio $\varphi = \sigma^{end}/\sigma^{middle}$ is shown in Fig. 4.5. φ is seen to decrease significantly with L for short tubes (particularly for $L < 10$ nm), but the variations get smaller when the tube is longer. Note that φ is independent of σ^{ave}, because the local charge densities should be proportional to

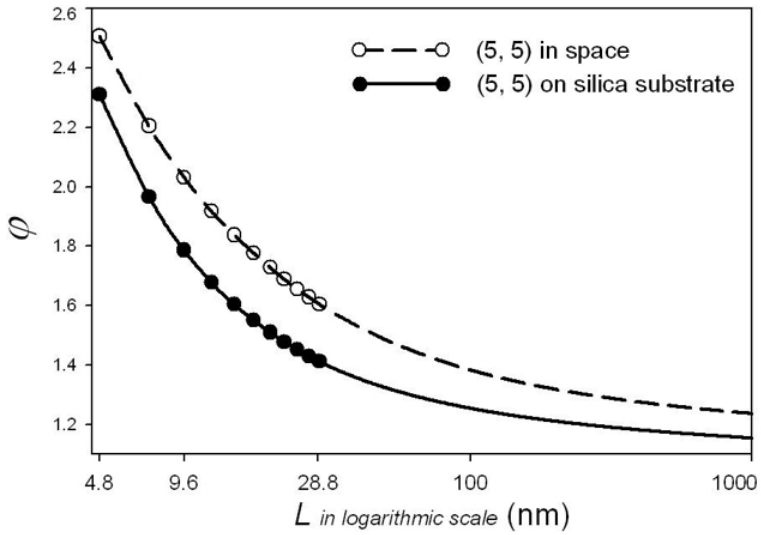


Figure 4.5 – *Ratio of charge enhancement φ as a function of tube length L (in common logarithmic scale). This ratio is calculated for both an open-ended (circles) and a closed-ended (triangles) (5,5) SWCNTs (radius $R \approx 0.34$ nm) placed upon a SiO_2 surface (solid symbols) with $d = 0.34$ nm, and is compared with that for the same tubes in space (empty symbols). The symbols present the calculated points, and the lines stand for the extrapolation curves.*

the total one by requiring a constant electric potential on the tube surface. Furthermore, we find that if the (open or closed) cap structure plays an important role in the charge enhancement for short tubes ($L < 15$ nm) (as seen in Fig. 4.3), this effect already becomes unsignificant for $L \approx 30$ nm, and will become negligible for μm-long nanotubes in experiments with $\approx 100nm$ resolution. Finally, it appears that the only parameter that needs to be properly taken into account is the presence of the SiO_2 surface below the nanotube, which still effectively reduces the charge enhancement ration φ for $L = 30$ nm.

In order to extrapolate these results towards μm-long nanotubes, we performed a fit of the data points of Fig. 4.5. Since the the analytical formula of the exact distribution of charge on a hollow tube is not known in the literature, we used the equation : $\varphi = \ln(a_1 \times L + a_2)/\ln(a_3 \times L + a_4)$, in which a_n $(1 \leq n \leq 4)$ are four fitted parameters for each nanotube radius. This phenomenological equation has been chosen since it describes a ratio between two cylindrical capacitances, and is thus well-suited to account for φ, which is the ratio between the linear charge densities at the end and at the middle of the nanotube. The lines in Fig. 4.5 correspond to the fits obtained independently for the nanotubes with either open or closed caps, vacuum

environment, or SiO_2 surface. The extrapolated values for φ are seen to converge for large L for open and closed cap structures, but to differ depending on the vacuum or SiO_2 environment. This behaviour is in full agreement with the trend observed on the atomic calculation points obtained for $L \approx 30$ nm, which already brings confidence at this stage about the validity of our extrapolation procedure.

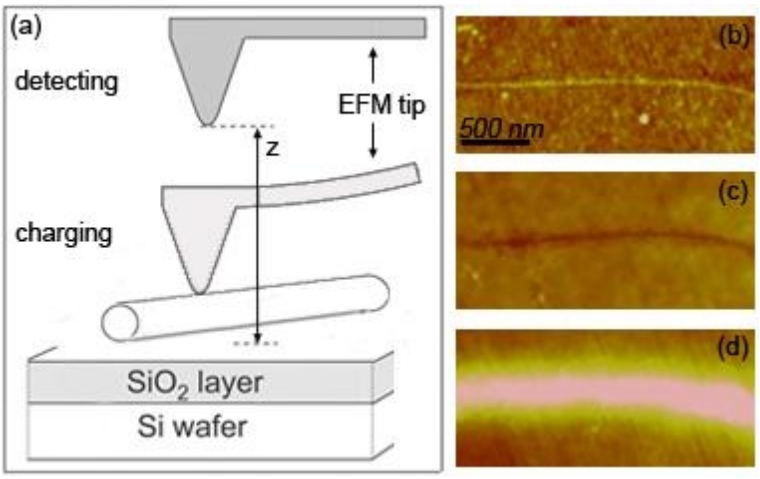


Figure 4.6 – *(Color online) (a) Schematics of the charge injection and detection with the EFM tip. Charging takes place when the biased tip is put in contact with the CNT. During the data acquisition cantilever is lifted at distance z above the surface. (b) Topography image of a SWCNT with* 0.5 *nm radius deposited on* 200 *nm oxide layer. (c) EFM image acquired before injection. The dark feature corresponds to the uncharged tube. (d) EFM scan after injection experiment. The bright feature corresponds to the charged tube with the uniform linear charge density of* $0.055e/nm$.

Our theoretical predictions are finally compared with electrostatic measurements performed by injecting and detecting charges in individual CNTs using electrostatic force microscopy. In these experiments, nanotubes grown by chemical vapour deposition are deposited from dichloromethane solutions onto silicon wafers covered by a 200nm-thick thermal dioxide layers. Individual nanotubes are located by atomic force microscopy, and then charged (see Fig. 4.6 (a)) by pressing the biased tip of an atomic force microscope on the nanotube (typically with an injection bias $V_{inj} = -5$V, pressing force of a few nN). The CNT charge state is then measured before and after injection by EFM, by recording electrostatic force gradients acting on the tip which is intentionally lifted at a distance z about 50-100 nm above the sample surface to discard short range surface forces. Fig. 4.6 (b) shows the topography image of a

SWCNT. In Fig. 4.6 (c), the EFM scan of the tube before charging is shown, as a dark footprint of the CNT topography associated with attractive forces due to the nanotube capacitance. It can be shown experimentally that the negative frequency shifts are here of capacitive origin, and not originating in a positive charge transferred from the substrate to the nanotube (see details in Ref. [101]). The nanotube EFM image after charge injection is shown in Fig. 4.6 (d). The tube is seen here as a bright feature as a result of the negative charges injected in the tube. From previous EFM studies, we have shown that the charge imaged for SWCNTs mainly correspond to charge emitted from the tube and "printed" in the oxide layer in the vicinity of the nanotube [203].

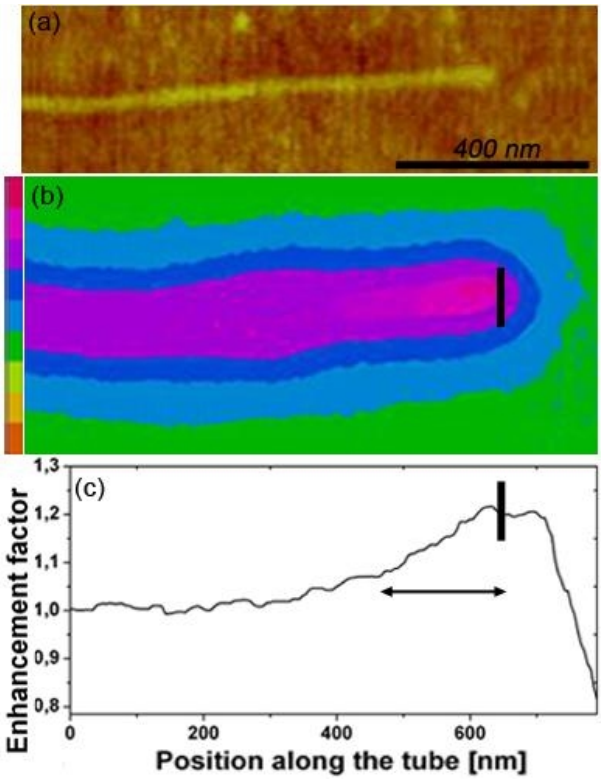


Figure 4.7 – *(Color online) (a) AFM topography image of single nanotube with $R = 0.8$ nm and $L \approx 2$ μm deposited on silicon dioxide. (b) EFM scan of the same tube made after charge injection. A non-linear color scale has been used in order to clearly show the weak enhancement at the tube end. The black line is a guide-to-the-eye for the physical end of the tube. (c) Experimental charge enhancement along the axis of the nanotube, defined as the ratio of the EFM signal with that measured at the middle of the nanotube.*

To compare these predictions with our calculation results, we show in Fig. 4.7 the charge distribution at the end of a SWCNT (total length 2 μm) after a charge injection experiment. A non-linear color scale has been used in Fig. 4.7b in order to evidence the weak charge enhancement localized within 200 nm at the nanotube end. The charge distribution along the nanotube is shown in Fig. 4.7c, in which we plotted the charge enhancement factor measured from EFM, defined as the ratio of the EFM signal with that measured at the middle of the nanotube. From these experimental data, one gets the maximum value $\varphi = 1.17 \pm 0.05$ for this tube (see Fig. 4.7 (c)), in agreement with the numerical extrapolation from theoretical results predicting $\varphi \approx 1.165$ for a 2 μm tube with $R = 0.8$ nm deposited on a SiO_2 surface.

To further validate the comparison of our theoretical predictions with experiments, we now focus on the dependence of the charge enhancement ratio φ as a function of the nanotube radius R. Such an analysis would not be possible for short nanotubes, because the charge enhancement ratio would then be strongly dependent on the nanotube cap structure, as discussed previously (see Fig. 4.5), while this effect is not relevant for μm-long naontubes. Intuitively, one can guess that the nanotube charge enhancement factor will increase with the tube radius R, because the enhancement factor decreases with the nanotube length L : increasing R at fixed length L reduces the nanotube anisotropy, and is qualitatively similar as decreasing the nanotube length L for a fixed radius R.

Experimentally, we measured the charge densities along seven SWCNTs with lengths between 1 and 9 μm in a similar way as in Fig. 4.7 (c), and plotted the corresponding charge enhancement ratios in Fig. 4.8, as a function of the nanotube radius R measured from atomic force topography images. The ± 0.05 error bars on φ correspond here to the accuracy of the EFM measurements. Experimental data points clearly show that φ slightly increases as a function of the nanotube radius R. The possibility to observe this behavior also confirms that the values of φ on μm-long nanotubes do not critically depend on the tube length, nor on the nanotube cap structure. Numerical calculations for the charge enhancement ratio φ have also been performed using nanotubes with different radius R, and are shown in Fig. 4.8. Direct calculations of φ obtained from the atomic dipole-charge models and using an averaging over 10% L are given in Fig. 4.8 for two short nanotubes (9 and 12 nm, solid circles and triangles), as well as calculation results obtained for μm-long nanotubes (dotted line) using the extrapolation procedure described in Fig. 4.5. Theoretical predictions are seen to quantitatively agree with experimental data within experimental error bars, and confirm the increase of the charge enhancement ratio φ as a function of the nanotube radius. The values of φ computed with $5\%L$ and $15\%L$ for μm length

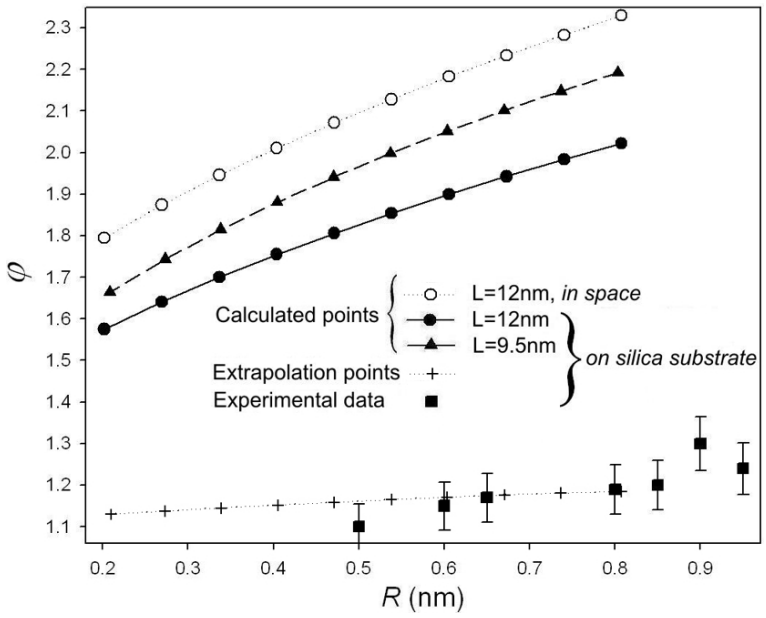


Figure 4.8 – *Ratio of charge enhancement φ for a number of tubes with different radius R, on a SiO_2 surface. The solid squares stand for φ derived from the experimental measurements of seven nanotubes (with lenght $L = 1 \sim 9$ μm) deposited on 200 nm silicon oxide layer. The symbols "+" stand for the extrapolation results for μm length tubes.*

tubes (data not shown) also vary within experimental error bars.

In summary, we have characterized the enhancement of net electric charge in SWCNTs by both atomic-model calculations and EFM experiments. We have demonstrated that the U-like shape of the charge distribution expected for short nanotubes is replaced for μm-long nanotubes by weak charge enhancements localized at the nanotube ends, while the nanotube charge densities are otherwise almost constant along the nanotubes. The dependence on the tube length, nanotube cap structure, and the influence of silica substrate have been investigated. It has been shown that the charge enhancement at the ends of CNTs depends strongly on the geometry of the cap only for short tubes (< 100 nm), but has an insignificant influence for nanotubes with lengths in the micrometer range. The increase of the charge enhancement ratio with the nanotube radius has been demonstrated experimentally, in quantitative agreement with theoretical predictions.

We expect that the mapping and the understanding of the charge enhancement of CNTs are important for many applications, besides the fundamental character of

this study, e.g. imaging of field and charge in CNTs electronic circuits [204, 205] or emission devices modified by the presence of surfaces. The electrostatic response of nanotubes appears to be strongly sensitive to its environment, which is of high importance for nanotube based sensors [51, 206]. This work can also have implication in the field of nano-electromechanical systems and charge storage devices.

4.3 Autres propriétés liées aux charges

4.3.1 Effets de l'ouverture des extrémités des nanotubes

Regardons tout d'abord comment les charges d'un tube portant une charge totale non nulle se comportent lorsque le tube est soumis à un champ électrique extérieur, en fonction du caractère ouvert ou fermé des extrémités du tube.

La Figure 4.9 (a) montre qu'en l'absence de champ extérieur et pour une même charge imposée, la densité de charge sur les atomes des bords des deux tubes est bien plus forte que celle sur le corps des nanotubes, en accord avec l'effet de pointe classique. Sur la Figure 4.9 (b), nous pouvons voir que cet effet est plus prononcé pour le tube ouvert que pour le tube fermé. Remarquons que, la charge totale étant constante et identique dans les deux cas, l'ordre est inversé entre le corps du tube et ses extrémités : c'est le tube fermé qui a une densité de charge légèrement supérieure à celle du tube ouvert le long du corps du tube. Sur cette même figure, nous voyons de plus que l'application d'un champ électrique externe déplace les charges positives dans le sens du champ, comme prévu. La densité de charge au côté droit est mise en application par des champs électriques externes, avec un changement de densité de $0,45 \times 10^{-3}$ électrons par atome tous les nanomètres (pente de la courbe dans la partie correspondant au corps du nanotube) pour un champ de $0,02$ V/nm. Le champ externe étant ici considéré constant, le potentiel électrique en un point donné double lorsque le champ externe double. Compte tenu de la linéarité du système d'équations correspondant à notre approximation de la réponse linéaire, les variations de charge doublent également. C'est ce que l'on peut vérifier numériquement dans le cas où le champ vaut $0,04$ V/nm, puisque la pente correspond alors à une variation de $0,45 \times 10^{-3}$ électrons par atome tous les nanomètres.

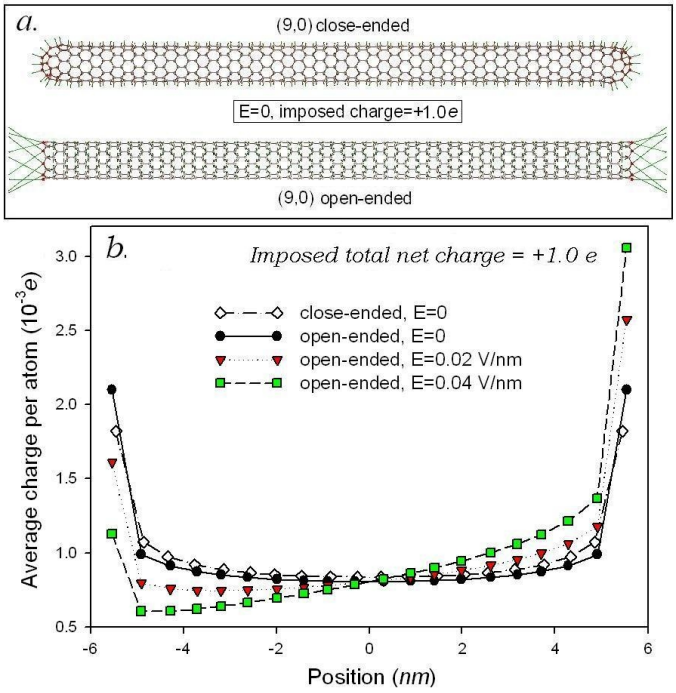


Figure 4.9 – *(a). Schéma des charges et des dipôles sur deux SWCNTs (9, 0), l'un ouvert, l'autre fermé de longueur $L \approx 11,5$ nm. L'intensité de la couleur des atomes est proportionnelle à la densité de charge. Les flèches représentent les dipôles. (b). Distribution de charge par atome sur ces deux tubes, moyennée sur le périmètre correspondant, pour une charge imposée $Q_tot = +2.0e$, en fonction d'un champ électrique externe appliqué le long de l'axe des tubes de la gauche vers la droite.*

Figure 4.10 – *Section droite d'un fagot de nanotubes [58].*

4.3.2 Fagots de nanotubes chargés

Les conclusions ci-dessus concernent des SWCNTs simples avec des structures bien définies. Cependant, les SWCNTs sont expérimentalement plutôt obtenus sous la forme de fagots [58]. (*cf.* Figure 4.10)

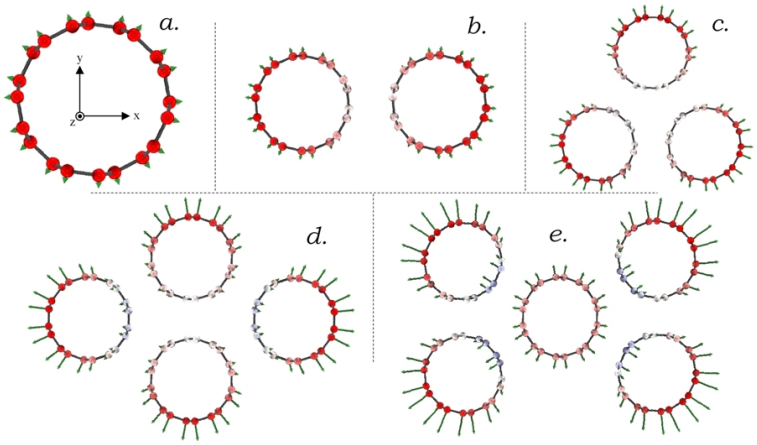


Figure 4.11 – *Distribution de charges et de dipôles sur la section droite d'un SWCNT (5,5) isolé (a) et sur des fagots de 2 (b), 3 (c), 4 (d) et 5 (e) SWCNTs, chacun porteur de la même charge nette. Chaque tube a la même longueur et leur rayon est d'environ* $0,34$ *nm. La gradation des couleurs sur les atomes est proportionnelle à la densité de charge nette (positive en rouge, négative en bleu). Les flèches représentent les dipôles induits. Les structures relaxées des nanotubes dans les fagots ont été obtenues par optimisation d'énergie.*

C'est donc à ce genre d'assemblage que nous allons maintenant nous intéresser. La Figure 4.11 montre la distribution des charges et des dipôles sur la section droite de fagots de SWCNTs avec entre $N = 1$ et $N = 5$ nanotubes. Nous pouvons voir que la distribution quasi-uniforme des charges sur le corps du nanotube dans le cas $N = 1$ est perturbée par la présence d'autres nanotubes portant la même charge nette. Les figures sont ici facilement interprétables par le fait que les excès de charges positives se repoussent. On voit également que plus le fagot comporte de membres, plus les dipôles induits portés par les atomes sur les parois extérieures au fagot augmentent et s'ajoutent aux dipôles moléculaires transverses dus à la dissymétrie de la distribution de charges.

Pour étudier plus finement les effets de dépolarisation, nous avons représenté sur la Figure 4.12 les variations relatives des composantes du tenseur de polarisabilité moyen par atome de chacun des fagots précédents. On voit que la polarisabilité longitudinale

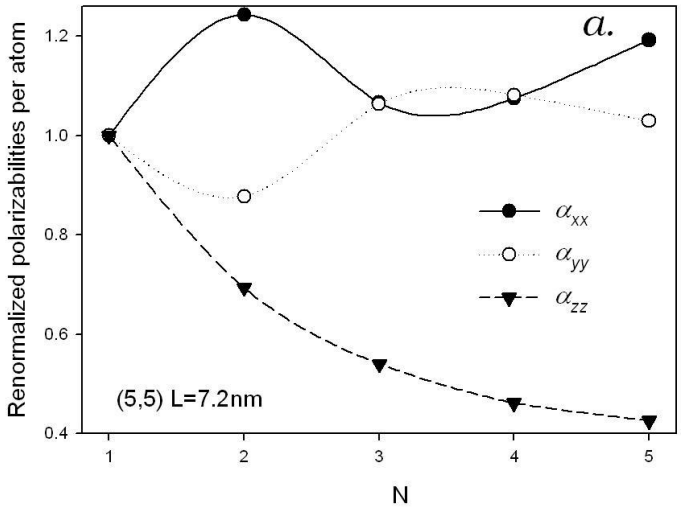


Figure 4.12 – *Variation des composantes diagonales du tenseur de polarisabilité moyenne par atome dans des fagots de SWCNT (5,5) de* $7,2$ *nm de long, en fonction du nombre de tubes dans le fagot. Chaque composante est normalisée par sa valeur pour* $N = 1$ *:* $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \approx 1,12\mathring{A}^3$ *et* $\alpha_{zz} \approx 22,31\mathring{A}^3$

moyenne α_{zz} diminue avec le nombre de tubes dans le fagot. On peut penser qu'il s'agit là d'un phénomène de dépolarisation d'un tube sur son ou ses voisins dû à la très grande valeur de la polarisabilité axiale des nanotubes de carbone. Le dipôle moléculaire induit sur chaque nanotube par le champ extérieur crée à son tour un champ sur les autres tubes qui s'oppose au champ extérieur, causant ainsi un effet typique de $1 + 1 < 2$. En ce qui concerne les polarisabilités transverses α_{xx} et α_{yy} les choses apparaissent plus compliquées puisque les variations ne sont plus monotones. On peut néanmoins les comprendre en regardant bien les différents cas de la figure 4.11. Dans le cas $N = 2$, on voit clairement que la symétrie suivant x est brisée alors que ce n'est pas le cas pour celle suivant y. La distribution de charges apparaît allongée et donc plus facilement polarisable dans la direction x alors qu'elle est légèrement contractée dans la direction y. Le rayon de courbure apparent est donc plus faible que dans le cas $N = 1$ suivant x alors qu'il est plus élevé suivant y. On peut donc considérer que l'on retrouve une application du " pouvoir des pointes ". Quand $N = 3$ ou 4, $\alpha_{xx} \approx \alpha_{yy}$ avec une valeur plus grande que dans le cas $N = 1$, chaque tube se polarise un peu plus sous l'action des autres mais de façon plus équilibrée entre les axes x et y. Enfin, dans le cas $N = 5$, les tubes externes sont certes probablement plus polarisés, mais le tube interne l'est moins. Le système étant plus allongé dans la direction x que y, on se retrouve un peu dans le cas $N = 2$, mais moins accentué.

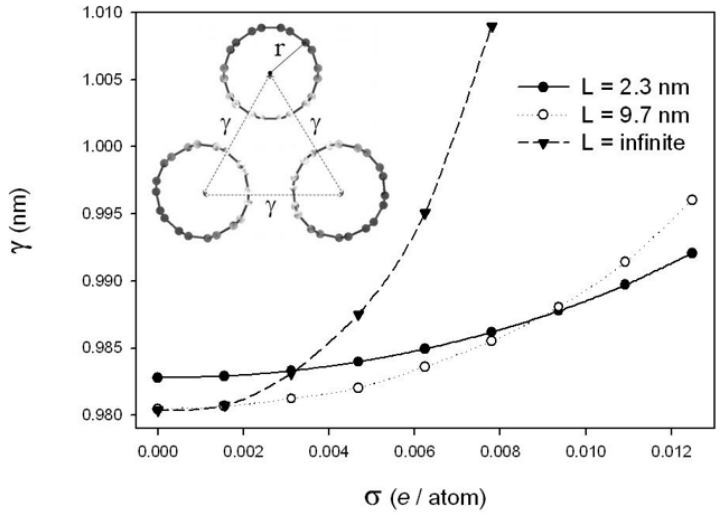


Figure 4.13 – *Étude de la dilatation d'un fagot de 3 SWCNTs (5,5) sous l'effet de charges additionnelles. Le graphe représente les variations de la distance inter-tubes en fonction de la densité de charge supplémentaire par atome, pour trois longueurs de tubes différentes.*

Intéressons nous maintenant à l'influence de la quantité de charge nette sur la distance inter-tube à l'intérieur d'un fagot à section triangulaire de 3 SWCNTs (5,5) (Figure 4.13). Les forces électrostatiques sur chaque atome données par les charges sont calculé à partir du modèle charge-dipole (*cf.* 4.1). Les positions des atomes dans le fagot sont calculées par la méthode de minimisation de l'énergie basé sur le potentiel AIREBO (*cf.* 3.3). Les résultats pour les CNTs de longueur infinie sont comparés avec ceux de deux tubes de longueur finie, en appliquant des conditions périodiques le long de l'axe des tubes. On peut voir que dans tous les cas, la charge nette a tendance à dilater le paquet de tube et que cet effet augmente d'autant plus vite que le tube est court. Notons en passant que pour σ, nous n'avons utilisé que des valeurs inférieures à la limite de stabilité des tubes déterminée préalablement [104, 125] ($> 0,2$ e/atome). On peut s'attendre à ce que cette augmentation de distance inter-tubes induite par l'apport de charges nettes dans des fagots de SWCNT favorise l'adsorption de gaz dans les nanopores inter-tubes [207, 208]. Cet effet est aussi intéressant pour l'intercalation d'ion lithium sur l'adsorption d'hydrogène dans les CNTs.

4.3.3 Influence d'une surface sous-jacente

Dans certains dispositifs électroniques à base de CNTs déjà présentés [209, 148, 145], le CNT est adsorbé sur un substrat. Nous allons donc nous intéresser maintenant au cas de fullerènes ou de SWCNTs adsorbés sur une surface métallique. Ainsi, sur la Figure 4.14 nous illustrons l'influence de la surface métallique sur la distribution de charges et de dipôles sur les atomes d'un C_{60} possédant une charge nette de $-1.0e$. Nous pouvons voir que les charges excédentaires par rapport à la neutralité sont distribuées uniformément sur le C_{60} lorsqu'il est placé dans le vide. Par contre, quand le C_{60} est adsorbé sur une surface métallique, les charges nettes s'accumulent près de la surface et les dipôles atomiques induits sont plus importants et plus orientés vers la surface. On voit ici clairement l'effet des charges images qui, étant de signe opposé, attirent les charges réelles vers la surface, tandis que les dipôles réels et leurs images tendent à s'aligner pour maximiser leur énergie d'interaction.

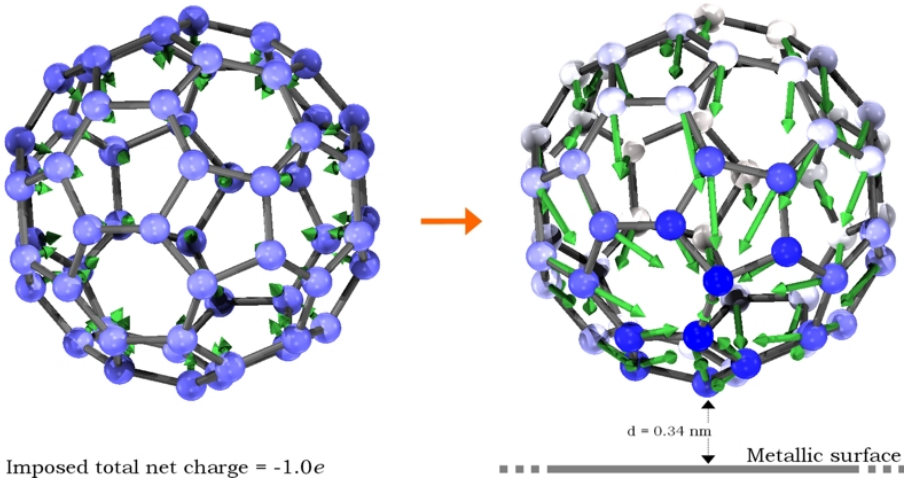


Figure 4.14 – *Distributions de charges et de dipôles induits sur un C_{60} porteur d'une charge nette $-1.0e$, placé dans le vide (figure de gauche) ou à 0.34 nm d'une surface métallique (figure de droite). La gradation des couleurs est proportionnelle à la densité de charge. Les flèches représentent les dipôles induits.*

Sur la Figure 4.15 nous étudions ce point de façon plus quantitative, en fonction de la distance d entre le bas d'un nanotube (9, 0) de $11,5$ nm de long et la surface, dans le cas de SWCNTs supposés suspendus au-dessus d'une surface métallique parfaite (par le biais d'électrodes non prises en compte ici). On retrouve évidemment le fait que les charges nettes se positionnent vers la surface, ce qui polarise le nanotube dans la direction perpendiculaire à la surface. Cet effet devient très significatif quand

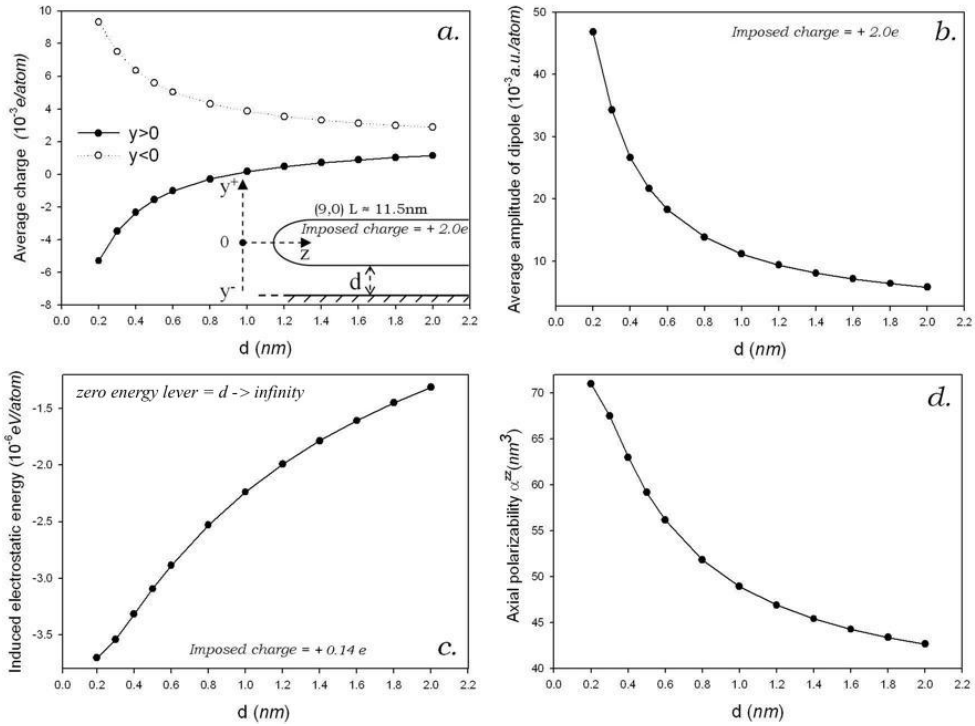


Figure 4.15 – *Influence de la distance d entre un SWCNT (9, 0) fermé de* $11,5$ *nm de long et une surface métallique, sur ses propriétés électrostatiques, lorsqu'il est chargé d'une quantité* $+2.0e$*. (a) Charge nette moyenne par atome (*$y > 0$ *signifie que l'on n'utilise que les atomes de la moitié supérieure du nanotube pour calculer la charge moyenne et* $y < 0$ *que la partie inférieure). (b) Amplitude moyenne des dipôles par atome. (c) Energie électrostatique induite moyenne par atome. (*$E = 7,14 \times 10^{-6}$ *eV quand* $d \rightharpoonup \infty$*), (d) Polarisabilité longitudinale.*

$d \leq 0,4$ nm, c'est-à-dire quand le nanotube n'est plus seulement suspendu, mais adsorbé sur la surface (voire comprimé sur la surface pour $d = 0,2$ nm) (Fig. 4.15 (a)). Sur la figure 4.15 (b), nous voyons que l'amplitude des dipôles induits augmente également rapidement lorsque l'on rapproche le tube de la surface. Quand $d = 0,3$ nm, l'amplitude moyenne des dipôles atomique est environ 100 fois plus grande que lorsque le nanotube est placé dans le vide (limite $d \rightharpoonup \infty$). En conséquence, la valeur absolue de la partie électrostatique de l'énergie potentielle d'interaction entre le tube et le métal augmente également (Fig. 4.15 (c)) lorsque les charges images de signes opposés se rapprochent (lorsque d diminue). On retrouve un effet semblable pour la polarisabilité longitudinale du CNT ((Fig. 4.15 (d)), mais avec des variations moins importantes. Toutefois, même en l'absence de charge nette, cet effet peut néanmoins

être suffisant pour orienter des nanotubes sur une surface, par l'intermédiaire d'un champ électrique extérieur [113, 5].

Nous nous sommes donc intéressés au couple exercé sur un nanotube (9, 0) fermé de 11,5 nm de long et non chargé par un champ électrique appliqué de l'extérieur (Fig. 4.16 (a)). Les résultats sont montrés dans la Figure 4.16 (b) et (c).

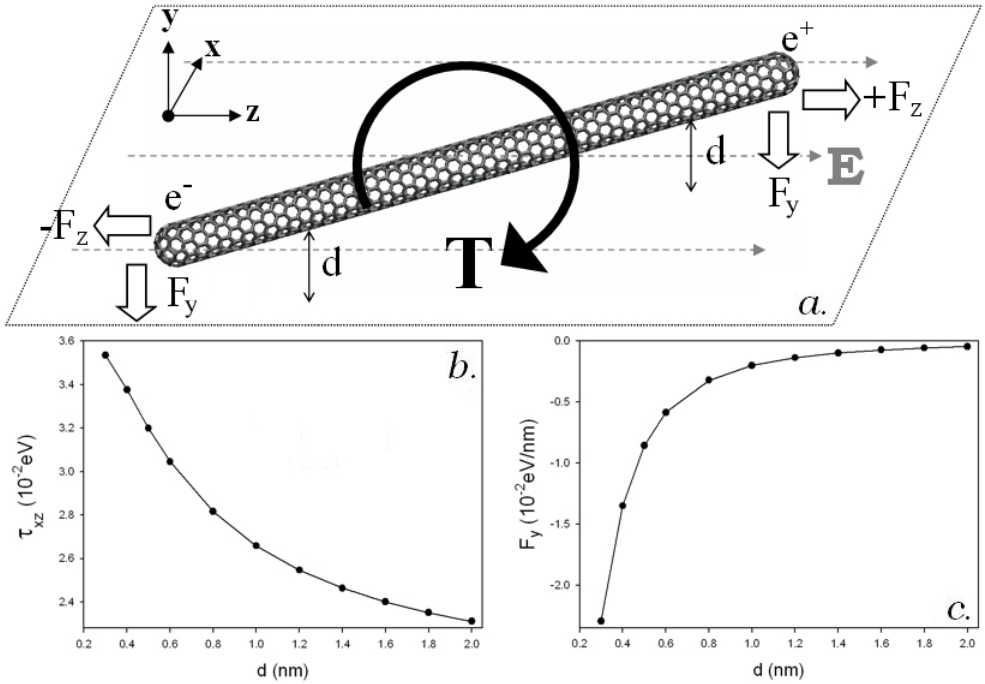


Figure 4.16 – *(a) Schéma de principe pour l'étude du champ de moment τ sur un nanotube métallique, dû à un champ électrique imposé ($E = 0,04$ V/nm), parallèle à la surface. Ce champ polarise le tube qui subit dès lors des forces $\boldsymbol{F}$ différentes sur ses extrémités, ce qui crée un champ de moment non nul. (b) Composante du couple dans le plan xz versus en fonction de la distance d entre le nanotube et la surface. (c) Courbe de F_y en fonction de d où F_y est la composante suivant y de la résultante des forces sur le CNT due aux interactions entre les charges et dipôles induits et leurs images. La méthode de calcul de la force électrostatique sera détaillée au chapitre suivant.*

On peut voir que le moment de torsion dû à l'interaction avec les charges et dipôles images diminue quand la distance entre la surface métallique et le nanotube augmente. En première approximation, le moment correspondant à la polarisation du tube par le champ électrique externe peut s'écrire assez simplement en fonction

des composantes longitudinale $\alpha_{//}$ et radiale $\alpha_{\perp}$ de la polarisabilité du CNT : $\tau = (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})E^2 \sin\theta\cos\theta$ [83, 28], où θ est l'angle entre l'axe du tube et le champ $\boldsymbol{E}$. Pour des nanotubes suffisamment longs, $\alpha_{//} >> \alpha_{\perp}$, τ est alors quasiment proportionnel à $\alpha_{//}$. C'est pourquoi la courbe de la Figure 4.16(b) a presque la même forme que la courbe de polarisabilité de la Figure 4.15(d).

En outre, nous représentons sur la Figure 4.16 (c) les variations de la force électrostatique verticale agissant sur le tube du fait des interactions entre charges et dipôles induits et leurs images par rapport à la surface métallique, en fonction de la distance nanotube-surface. Cette force électrostatique attire le tube vers la surface métallique et pourrait causer une friction supplémentaire quand le tube tourne sous l'effet du champ électrique. Nous pouvons néanmoins voir qu'elle reste faible (environ 10^{-2} eV/nm) pour l'intensité de champ électrique utilisée ici ($E = 0,04$ V/nm). Toutefois, elle n'est pas distribué uniformément sur le tube (par exemple, la force moyenne F_y agissant sur les atomes situés aux extrémités du tube peut être jusqu'à 233 fois plus forte que celle sur les atomes du milieu du tube). Notons de plus que, dans des conditions expérimentales réalistes, le mouvement et la déformation des CNTs dépendraient des corrugations de la surface métallique. Enfin n'importe quelle altération non uniforme de la structure du tube (à cause d'une déformation) causerait une accumulation de charges en certain points du tube, qui pourraient favoriser la fracture de ce tube ou l'émission d'électrons.

4.3.4 Écrantage et dépolarisation dans les MWCNTs

Des nanotubes de carbone double-parois (DWCNTs) peuvent être synthétisés par des méthodes diverses (*cf. e.g.* Réfs. [210] et [211]). La paroi extérieure permet de protéger la paroi interne d'éventuelles attaques chimiques ou de modification de ses propriétés par adsorption de gaz ambiants. Il est donc intéressant de s'intéresser également à l'effet d'écrantage électrique dû à la paroi externe.

Sur la Figure 4.17 nous avons tracé la distribution de charge par atome moyennée sur le périmètre de la section droite correspondant, en fonction de la position de cette section le long de l'axe du tube. Les charges imposées sur chaque tube sont les mêmes dans tous les cas. En l'absence de champ extérieur, la figure montre clairement que la distribution correspondant au tube interne est nettement plus uniforme que dans le cas du même tube isolé. De plus cette distribution sur le tube interne du DWCNT n'est quasiment pas affectée par la présence d'un champ externe. Le tube externe joue donc bien son rôle d'écrantage. sur la paroi intérieure du DWCNT en raison de l'effet

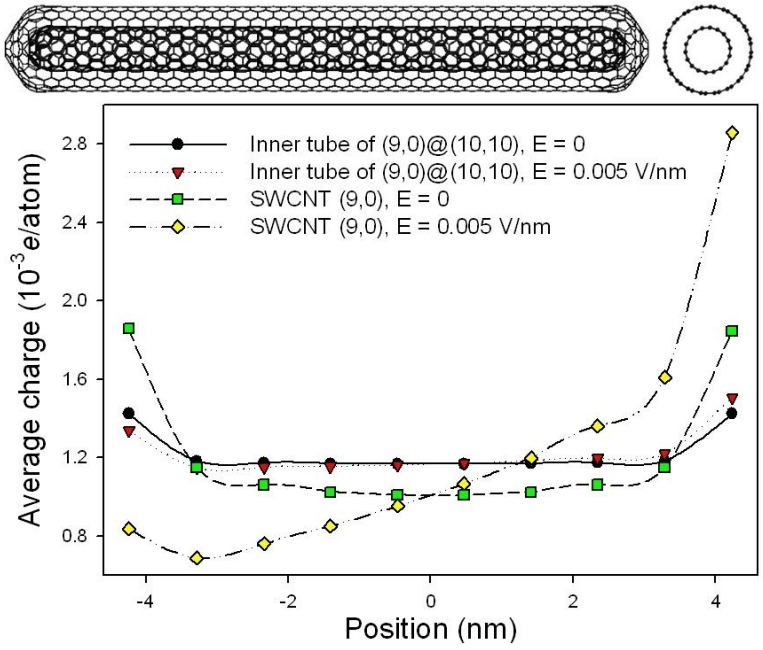


Figure 4.17 – *Comparaison entre les distributions de charges électriques sur la paroi interne d'un DWCNT (9, 0)@(10,10) et sur un SWCNT (9, 0) isolé en fonction du champ axial appliqué. On voit clairement l'effet d'écrantage du tube extérieur. Le squelette du DWCNT considéré dans cette étude est représenté en vue de face et de profil au dessus des courbes (L=10.2nm, R=0,35nm@0,68nm).*

de dépolarisation sur le tube interne de la polarisation du tube externe.

La Figure 4.18 montre la répartition de charges électriques induites créée par un champ électrique uniforme externe sur un MWCNT neutre à trois parois. On peut voir que le champ extérieur est bien écranté au niveau de la paroi interne puisque la distribution de charges sur cette paroi est beaucoup plus uniforme que sur la paroi extérieur.

4.4 conclusion

Dans cette section, après avoir présenté le formalisme théorique employé, nous avons comparé des résultats théoriques concernant la répartition de charges électriques nettes sur des SWCNTs avec des résultats provenant d'expériences de microscopie à force électrostatique (EFM). Une procédure d'extrapolation inspirée par une ex-

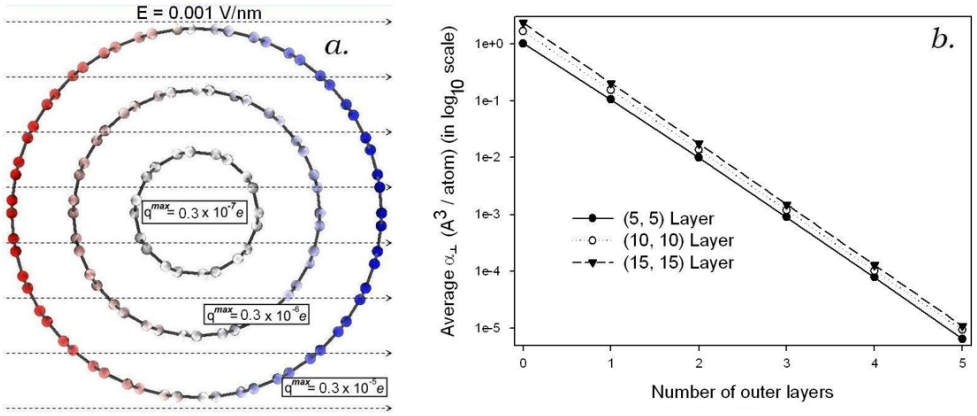


Figure 4.18 – *(a) Distribution de charges sur un MWCNT (5,5)@(10,10)@(15,15) dans un champ électrique transversal. La gradation des couleurs est proportionnelle à la densité de charge. q^{max} est la valeur maximale de la charge atomique induite dans une paroi donnée. (b) Variation de la polarisabilité transverse des parois intérieures de divers MWCNTs en fonction du nombre N de parois. $N = 0$ correspond au cas du SWCNT isolé. $\alpha_\perp$ est la polarisabilité transverse d'une seule couche du MWCNT. La distance inter-couche est de $0,34$ nm. Toutes les couches sont des tubes armchair infiniment longs. (Exemple : lorsque le nombre de couches extérieures est égal à 4, pour le tube interne (15,15), le MWCNT est (15,15)@(20,20)@(25,25)@(30,30)@(35,35).)*

pression approchée de la capacité de tubes métalliques creux, nous a permis de relier les données expérimentales obtenues pour des nanotubes de plusieurs micromètres de long avec des simulations limitées à des nanotubes de quelques dizaines de nanomètres de long. On a montré que l'accumulation de charge aux extrémités de CNTs dépend fortement de la géométrie du chapeau seulement pour des tubes courts ($L < 100$ nm), mais a une influence insignifiante pour nanotubes avec des longueurs de micromètre. L'augmentation de la proportion de l'accumulation de charge avec le rayon nanotube a été démontrée expérimentalement, dans l'accord quantitatif avec des prédictions théoriques.

Nous avons également étudié d'autres propriétés liées au dépôt de charges électriques sur des SWCNTs et des MWCNTs, ainsi qu'à l'interaction de tubes neutres ou non avec un champ électrique extérieur. Nous trouvons que la polarisabilité longitudinale moyenne diminue avec le nombre de tubes dans le fagot. Nous constatons ainsi qu'un apport de charge électrique nette a tendance à "faire enfler" légèrement les fagots et que cet effet augmente d'autant plus vite que le tube est court. Nous étudions

aussi l'importance des effets dus à la présence d'une surface métallique sous-jacente sur les distributions de charges, de dipôles, de polarisabilités et d'énergie électrostatique. Nous trouvons que la présence de la surface a comme effet de réorganiser la distribution des charges sur les nanotubes. En effet, la distribution surfacique de charge augmente sur les atomes les plus proches de la surface ce qui augment leur énergie d'interaction avec leur charge images. Ce modèle des charge images permet aussi de comprendre simplement la diminution des forces et donc du moment tendant à faire tourner le tube dans un plan parallèle à la surface, lorsque le tube s'éloigne de celle-ci. Enfin, nous avons étudié l'effet d'écrantage dû aux couches extérieures d'un MWCNT sur les couches intérieures. Nous observons que la distribution correspondant au tube interne est nettement plus uniforme que dans le cas du même tube isolé, à cause de l'effet d'écrantage.

Contient : Z. Wang *et al.* Phys. Rev. B, **75**, 205414 et Phys. Rev. B, **76**, 195434 (2007)

Chapitre 5

Propriétés Électromécaniques

Si les faits ne correspondent pas à la théorie, changez les faits.

Albert Einstein

La compréhension des déformations mécaniques induites par des champs électriques sur des CNTs est très importante pour pouvoir concevoir et optimiser les nanosystèmes électromécaniques (NEMS) à base de CNT, dans lesquels leurs excellentes propriétés tant électriques que mécaniques seraient mises à profit. Parmi les différents prototypes de NEMS déjà réalisés (*cf.* Chapitre 2), nous nous sommes particulièrement intéressés aux interrupteurs à nanotubes simplement encastrés [91, 92, 94]. Il s'agissait de pouvoir reproduire avec une théorie atomistique les phénomènes entrant en jeu, afin de mieux les comprendre, pour pouvoir appliquer le formalisme à d'autres systèmes tels que les nanopinces [133, 95], voire à la conception de nouveaux types de NEMS. Plus généralement, il peut être intéressant de bien comprendre les modes de conversions d'énergie électrique en énergie mécanique (et l'inverse) à l'échelle atomique.

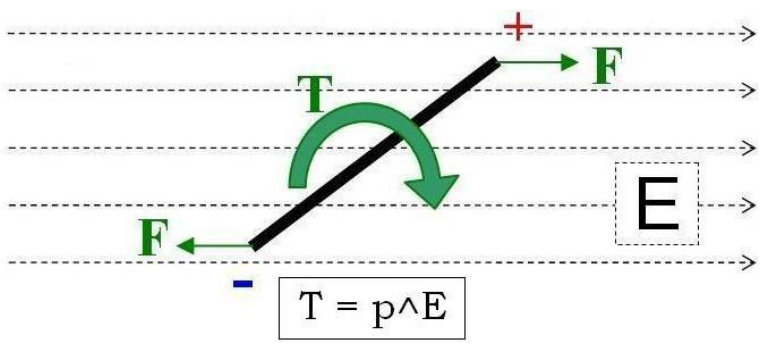


Figure 5.1 – *Couple exercé par un champ électrique uniforme E sur un CNT métallique. Le sens de* $\boldsymbol{F} = q\boldsymbol{E}$ *dépend du signe de la charge locale.*

Le mécanisme de base de déflexion induite par des champs électriques est expliqué dans la Figure 5.1. Quand un CNT est placé dans un champ électrique, le champ extérieur polarise les atomes de carbone, ce qui donne naissance à un dipôle induit sur chaque atome de carbone. Si, de plus, le nanotube est métallique, les charges libres vont avoir tendance à migrer dans des directions opposées. Tout ceci va créer un dipôle moléculaire induit sur le tube. L'interaction de ce dipôle moléculaire avec le champ externe va se traduire par un couple $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{p} \wedge \boldsymbol{E}$ qui va tendre à aligner le tube sur la direction du champ.

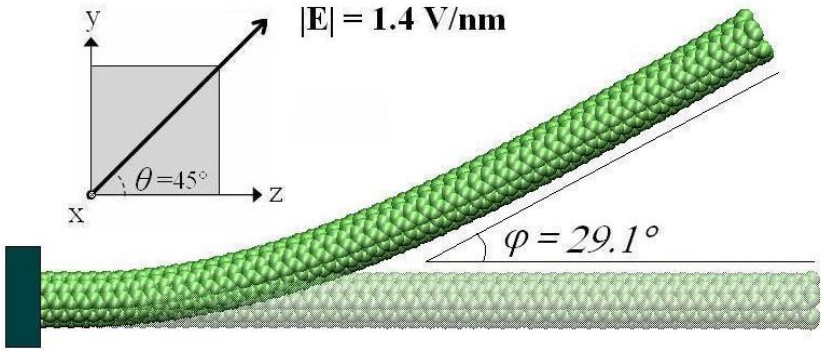


Figure 5.2 – *déflexion d'un CNT (5,5) par un champ électrique externe uniforme. Ici l'amplitude du champ n'est pas suffisante pour aligner complètement l'extrémité libre sur le champ [212, 213]*

Comme on l'a vu au chapitre précédent, si le nanotube est simplement posé sur la surface, il peut alors tourner [5]. Par contre, s'il est encastré à une extrémité, il va se tordre pour essayer de s'aligner avec le champ en étant retenu par les forces de cohésion (*cf.* Figure 5.2). Le champ local va devenir plus inhomogène et nous contraindre à considérer chaque contribution $\boldsymbol{p}_i \wedge \boldsymbol{E}_i$, voire chaque contribution $\boldsymbol{OM}_i \wedge q_i \boldsymbol{E}_i$ dans le cas métallique, individuellement. De plus, il nous faut cette fois prendre en compte l'effet des forces de cohésion dues aux liaisons chimiques qui sont à la base de l'élasticité des nanotubes. Ces forces de cohésion seront calculées en utilisant le potentiel AIREBO (*cf.* Chapitre 3), tandis que les forces électriques seront calculées en utilisant le modèle charge-dipôle (*cf.* Chapitre 4), pour les nanotubes métalliques, et ce même modèle restreint aux dipôles pour les nanotubes semi-conducteurs. Le travail est donc en principe le même qu'au Chapitre 2, sauf que nous devons ici rajouter l'énergie électrostatique. Un problème pratique se pose alors : comme on l'a vu au chapitre précédent, le calcul des distributions de dipôles (et de charges dans le cas métallique) nécessaires pour pouvoir calculer l'énergie d'interaction avec le

champ demande la résolution d'un très gros système linéaire et prend donc beaucoup de temps. Le calcul numérique des dérivées partielles de cette énergie par rapport aux positions des atomes en demanderait encore beaucoup plus ! Heureusement, nous avons pu trouver une expression analytique de ces forces qui ne demande quasiment aucun calculs supplémentaires par rapport au calcul de l'énergie.

Quelle sera la relation entre l'intensité du champ électrique et de la déformation du tube ? Quels sont les effets de la géométrie des CNTs (longueur, rayon, hélicité) sur leur réponse aux champs électriques ? Pour répondre à ces questions, nous présentons tout d'abord la méthode de calcul analytique des forces développée durant le travail de thèse, puis nous utilisons nos deux articles déjà publiés sur ce thème pour étudier le cas des nanotubes semi-conducteurs [212], puis celui des nanotubes métalliques et la comparaison entre les deux cas [213].

5.1 Calcul de la force électrostatique

Dans ce chapitre, nous étudions la déformation de CNTs sans charge nette, soumis à l'action d'un champ électrostatique extérieur homogène (bien que la théorie développée ci après permette d'utiliser des champs extérieurs inhomogènes). Nous supposerons que l'amplitude du champ extérieur est toujours faible pour que l'on puisse négliger tout terme non-linéaire. Le principe des calculs est le même que dans le Chapitre 3, sauf qu'ici l'énergie à minimiser contient un terme de plus, correspondant aux interactions électrostatiques des atomes entre eux et avec le champ extérieur (*cf.* Chapitre 4). Comme on utilise un algorithme de gradient, il nous faut trouver une méthode efficace pour calculer les forces électrostatiques. Ceci est crucial car comme on l'a vu au chapitre précédent, le calcul de la distribution de charges et de dipôles nécessite la résolution d'un système dense de très grande taille. Pour calculer numériquement le gradient de l'énergie par rapport à la position de chacun des N atomes, il faudrait donc au minimum résoudre numériquement N systèmes quasiment semblables aux premiers (ils ne diffèrent que par 4 lignes et 4 colonnes). On pourrait pour cela utiliser la formule de Woodbury (*cf.* Numerical Recipes [214] Chapitre 2.7), mais ces distributions évoluant à chaque pas de l'algorithme de minimisation, cela demande quand même beaucoup de temps de calcul. Heureusement, dans notre cas, nous allons voir qu'il est possible de calculer les forces sans nouvelle résolution de système.

Commençons pour cela par simplifier l'expression 4.1 de l'énergie électrostatique du système, en utilisant les équations 4.15. On trouve alors :

$$U^{elec} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \left(\chi_i + V_0\left(\boldsymbol{r}_i\right)\right) - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_i\right) - \frac{1}{2}\lambda Q_{tot} \tag{5.1}$$

Tout se passe donc comme si les charges et les dipôles calculés de façon autocohérente pouvaient ensuite être considérés comme isolés dans le champ extérieur.

Si, maintenant, on cherche à calculer la force induite sur l'un des atomes de la molécule, il vient :

$$\begin{array}{rcl} \boldsymbol{F}_k & = & -\nabla_k \left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} q_i \left(\chi_i + V_0\left(\boldsymbol{r}_i\right)\right) - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_i\right) - \frac{1}{2}\lambda Q_{tot}\right] \\ & = & -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \left(\nabla_k q_i\right) \times \left(\chi_i + V_0\left(\boldsymbol{r}_i\right)\right) + \frac{1}{2} q_k \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_k\right) \\ & & +\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \left(\nabla_k \otimes \boldsymbol{p}_i\right) \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_i\right) + \frac{1}{2}\left(\nabla_k \otimes \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_k\right)\right) \boldsymbol{p}_k \end{array} \tag{5.2}$$

Dans cette équation tout est connu, sauf les termes du type $(\nabla_k q_i)$, $\nabla_k \otimes \boldsymbol{p}_i$ et $(\nabla_k \lambda)$. Il est toutefois possible de démontrer (M. Devel, communication privée), que ces quantités sont solutions de systèmes linéaires analogues à celui utilisé pour calculer les q_i et $\boldsymbol{p}_i$:

$$\begin{pmatrix} & & 0 \\ \boldsymbol{T}_{p-p} & \boldsymbol{T}^{\dagger}_{p-q} & \vdots \\ & & 0 \\ & & 1 \\ \boldsymbol{T}_{p-q} & \boldsymbol{T}_{q-q} & \vdots \\ & & 1 \\ 0\cdots 0 & 1\cdots 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{(\nabla_k \otimes \boldsymbol{p}_j)^{\dagger}} \\ \widehat{(\nabla_k q_j)^{\dagger}} \\ \widehat{(\nabla_k \lambda)^{\dagger}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \widehat{\overleftrightarrow{M}_{ik}} \\ \widehat{\boldsymbol{V}_{ik}} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{5.3}$$

avec

$$\overleftrightarrow{M}_{ik} = \left[\sum_{j=1}^{N} \left(\nabla_j \otimes \boldsymbol{T}_{p-p}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j\right) \boldsymbol{p}_j\right)^{\dagger} + \sum_{j=1}^{N} \left(\boldsymbol{T}_{p-p}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j\right) q_j\right)^{\dagger} - \left(\nabla_i \otimes \boldsymbol{E}_0\left(\boldsymbol{r}_i\right)\right)^{\dagger}\right] \delta_{ik} \tag{5.4}$$

et

$$\forall i,k = 1,\ldots,N, \quad \boldsymbol{V}_{ik} = -\left(\boldsymbol{T}_{p-p}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_k\right) \boldsymbol{p}_k\right)^{\dagger} - \left(\boldsymbol{T}^{\dagger}_{p-q}\left(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_k\right)\right)^{\dagger} q_k \tag{5.5}$$

On obtient donc N systèmes (indice k) de $4N$ équations scalaires (indice i) à $4N$ inconnues (indice j) avec chacun un second membre formé de 3 colonnes (N matrices 4×3 superposées et 3 zéros sur la dernière ligne).

L'important est que la matrice de ces N systèmes est toujours la même et qu'en plus, c'est la même que lors de la résolution de l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\begin{pmatrix} & & 0 \\ \boldsymbol{T}_{p-p} & \boldsymbol{T}_{p-q}^{\dagger} & \vdots \\ & & 0 \\ & & 1 \\ \boldsymbol{T}_{p-q} & \boldsymbol{T}_{q-q} & \vdots \\ & & 1 \\ 0\cdots0 & 1\cdots1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{(\nabla_1 \otimes \boldsymbol{p}_j)}^{\dagger} & \cdots & \widehat{(\nabla_N \otimes \boldsymbol{p}_j)}^{\dagger} \\ \widehat{(\nabla_1 q_j)}^{\dagger} & \cdots & \widehat{(\nabla_N q_j)}^{\dagger} \\ \widehat{(\nabla_1 \lambda)}^{\dagger} & \cdots & \widehat{(\nabla_N \lambda)}^{\dagger} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \widehat{\overleftrightarrow{M}_{i1}} & \cdots & \widehat{\overleftrightarrow{M}_{iN}} \\ \widehat{\boldsymbol{V}_{i1}} & \cdots & \widehat{\boldsymbol{V}_{iN}} \\ 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \tag{5.6}$$

Si l'on a déjà inversé cette matrice, on n'a plus qu'une simple multiplication de l'inverse par un second membre *(4N+1)*$\times3N$ à faire pour obtenir tous les gradients d'un seul coup !

Les matrices $\nabla_i \otimes \boldsymbol{p}_j$ sont alors les transposées de sous matrices supérieures 3×3 de la sous-matrice 4×3 d'indice de "superligne" j et d'indice de "supercolonne" i du résultat $4N\times3N$! Les vecteurs (colonnes) $(\nabla_k q_i)$ sont les transposés des 4ième lignes de ces sous-matrices 4×3 et les ${}^t(\nabla_k \lambda)$ sont les éléments de la dernière ligne.

Ces quantités peuvent alors être réinjectées dans l'expression de la force (Equation 5.2) pour la calculer. Pendant la phase d'implémentation de ce calcul, nous avons vérifié qu'une fois corrigé les erreurs de programmation, il nous donnait bien le même résultat que le calcul utilisant une dérivée purement numérique de l'énergie, avec une accélération des calculs d'autant plus grande que N était grand.

Remarquons pour finir cette section qu'il est également possible de vérifier analytiquement que l'on a bien $\sum_{k=1}^{N} \boldsymbol{F}_k = \boldsymbol{0}$, lorsque le champ extérieur est uniforme et la molécule neutre (Communication privée avec M. Devel).

5.2 déflexions de CNTs semi-conducteurs

Dans le cas où le nanotube est semi-conducteur, il n'est pas judicieux de prendre en compte l'effet de délocalisation des charges. Dans l'article inséré ci-dessous [212], nous avons donc utilisé une restriction du formalisme précédent au cas où l'on ne considère que des dipôles induits sur chaque atome, ce qui réduit les systèmes linéaires à résoudre à une taille $3N \times 3N$. Une autre différence avec le formalisme ci-dessus est qu'à l'époque de la préparation de cette article nous n'avions pas réalisé que les éléments diagonaux des propagateurs $\boldsymbol{T}_{p-p}$ étaient égaux aux inverses des polarisabilités [16, 19], ce qui permet de relier la largeur de la gaussienne servant à régulariser le propagateur à la valeur de la polarisabilité isotrope de l'atome concerné. Nous utilisions donc des tenseurs de polarisabilités anisotropes pour le carbone [215, 216], avec une largeur de gaussienne correspondant aux rayon de van der Waals de l'atome de carbone, trouvé dans une feuille de paramètres du code MM3 [27].

Nous reproduisons donc maintenant notre article paru dans Physical Review B sur l'étude de la déflexion de nanotubes semi-conducteurs par un champ électrostatique.

Abstract

How carbon nanotubes behave in an external electric field ? What will be the relation between the intensity of the electric field and the tube's deformation ? What are the geometry effects on the response of carbon nanotubes to electric fields ? To answer these questions, we have developed a new combined computational technique to study electrostatic field induced deformations of carbon nanotubes. In this work, we find that the deflection angle of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes is proportional to the square of the electric field strength, and the tubes can be most bent when the field angle ranges from 45 *to* 60 *degrees. Furthermore, the deflection angle is also found to be proportional to the aspect ratio* L/R*. Our results provide a good qualitative agreement with those of one previous experimental study.*

5.2.1 Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) can be ideal building blocks for nanoelectromechanical systems (NEMS) due to their unique electrical and mechanical properties [38]. Thus, they have attracted much interest from both technical and scientific communities concerned with sensing, actuation, vibration and lab-on-a-chip applications [2]. Cantilevered semiconducting CNTs can be used as key elements in NEMS such as nanotweezers [95] and nanorelays [91]. Their electric field induced deformation is a key character for these promising applications, as well as their fabrication [6], separation [7] and

electromanipulation [8].

In a previous study, Poncharal *et al.* [111] reported the electric deflections of cantilevered multiwalled CNTs observed using a transmission electron microscope. Electrostrictions in single-walled CNTs (SWCNTs) were observed by El-Hami and Matsushige [128] using an atomic force microscopy (AFM). Q.-L. Bao *et al.* [115] reported that the microstructure of CNTs can be changed by an electric field during growth using a high-resolution transmission electron microscope. Y.-F. Guo and W.-L. Guo [120] carried out quantum mechanics calculations to investigate the electric field induced tensile breaking and the influence of external field on the tensile stiffness of CNTs, and found that both the tensile stiffness and the strength of CNTs decrease with increasing intensity of electric field. Torrens [124] reported that the polarizabilities of CNTs can be modified reversibly by external radial deformation. Mayer and Lambin [17] calculated the electrostatic forces acting on CNTs placed in the vicinity of metallic protrusions for dielectrophoresis. W. Guo and Y. Guo [129] found giant electrostrictive deformations in SWCNTs using quantum mechanics simulations.

The calculations using traditional first principle methods are very time consuming, so that the size of the systems considered is always very limited in past theoretical studies concerning the effects of external field. That is one of the main reasons why deformations of CNTs in electric fields and their geometric effects are still not fully understood up to date.

How CNTs behave in an external electric field ? What will be the relation between the intensity of the electric field and the tube's deformation ? What are the geometry effects on the response of CNTs to electric fields ? To answer these questions, we have developed a new combined computational technique to study electrostatic field induced deformations. In this technique the interatomic potential is described in an empirical way and the electrostatic interaction is calculated using a Gaussian renormalized point dipole interaction model (e.g. interactions between broaden dipoles). The main advantage of this method is its ability to deal with much larger systems with a reasonable computational requirement. This enabled us to carry out a series of simulations to study the induced deformations of various carbon structures in electrostatic fields.

In this work, we study the electrostatic deflections of cantilevered semiconducting SWCNTs in a non-axial homogeneous field. This study addresses the relation between the external field, the mechanical resistance of SWCNTs and their electrostatic polarizabilities. In the last few years, the polarizability of CNTs has been intensively

investigated [79, 16, 26, 217, 83, 86]. For example, it is known that the static polarizabilities of CNTs are very anisotropic, and that the polarizabilities are proportional to the radius square in the plane perpendicular to the tube axis and almost independent of chirality. In this study we use Gaussian regularized propagators [27]' [28] to calculate the local polarizability of carbon atoms. In this model, the standard vacuum propagator is convoluted by a Gaussian function, in order to avoid polarization catastrophes. This is the same as considering that the dipoles are not real point dipoles but rather due to Gaussian distribution of charges whose width is related to the polarizabilities [18]' [19]. Compared to first-principle techniques such as *ab initio* calculations, the local auto-coherent polarizabilities related to the geometrical structure of carbon atoms can be quickly evaluated in this model. It can therefore be practically used in dynamic simulations for larger systems.

In this work, a simple gradient algorithm is used to calculate equilibrium configurations of the atoms by minimizing the total energy of the systems, which consists of both the interatomic and the induced electrostatic interactions. The interatomic potential is analyzed using an adaptive intermolecular reactive empirical bond-order hydrocarbon (AIREBO) potential function formulated by Stuart *et al.* [30]. During the simulations, deflections of cantilevered CNTs are recorded dynamically as a function of the iteration step. Examples can be viewed at one of the authors' personal web page [218]. The theory will be presented in section 2. In section 3, we examine the relations between the deflections and the intensities and orientations of the applied fields, respectively. The effects of tubes chiralities, radii and lengths are also studied. We draw a conclusion at the end of this section.

5.2.2 Theory

In this study, we examine cantilevered semiconducting SWCNTs submitted to an external homogeneous electrostatic field in free space with zero net charge and zero permanent dipole moment. At the beginning of the simulations, an open-ended tube, fixed at one end, is relaxed. When an electric field is applied, a dipole is induced on each atom. The induced dipole is modeled as an ideal dipole with anisotropic linear polarizabilities. The field intensity is supposed small enough so that any hyperpolarization effect can be neglected. A simple gradient algorithm is used to simulate the deformation of CNTs in the field by minimizing the total energy of the systems U^{tot}. The motionless equilibrium configuration of the atoms corresponds to the minimum value in the energy curve. Classical molecular dynamics is not used in order to avoid the thermal vibration because we consider only the equilibrium stats of tubes in this

study. U^{tot} is the sum of two terms : the induced electrostatic energy U^{elec} and the interatomic potential U^{p}.

$$U^{tot} = U^{elec} + U^{p} \tag{5.7}$$

in which U^{elec} consists of three terms :

$$U^{elec} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \alpha_i^{-1} \boldsymbol{p}_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \boldsymbol{p}_i \boldsymbol{E}_j(\boldsymbol{r}_i) - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_i) \tag{5.8}$$

where N is the total number of atom, $\boldsymbol{p}_i$ is the dipole induced on atom i, $\boldsymbol{E}_j(\boldsymbol{r}_i)$ represents the electric field created by an other dipole $\boldsymbol{p}_j$ around atom i, $\boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_i)$ stands for the external field, α_i is the local anisotropic polarizability tensor of atom i adapted from graphite [28]. In this expression, the first term is the self energy term, the second term accounts for the dipole-dipole interaction, the last term presents the interaction with the external field [18]. The two basic parameters of the polarizability tensor are taken to be : $\alpha_{//} = 2.47\text{Å}^3$ and $\alpha_{\perp} = 0.86\text{Å}^3$, with // and $\perp$ meaning parallel and perpendicular to the plane of graphene sheet, respectively. Note that due to the use of point dipole model, these parameters are not valid for metallic tubes.

The field on atom i due to another induced dipole $\boldsymbol{E}_j$ can be written as :

$$\boldsymbol{E}_j(\boldsymbol{r}_i) = \boldsymbol{T}_2(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)\alpha_j \boldsymbol{E}_l(\boldsymbol{r}_j) = \boldsymbol{T}_2(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)\boldsymbol{p}_j \tag{5.9}$$

In this equation, $\boldsymbol{E}_l(\boldsymbol{r}_i)$ describes the local field at atom i and the regularized tensor $\boldsymbol{T}_2$ is the double gradient of Green's generalized function for the Laplace equation, convoluted by a Gaussian distribution to avoid polarizability catastrophes [27], [28]. The distribution of dipoles $\boldsymbol{p}_i$ is determined by the fact that the equilibrium state of the dipole distribution should correspond to the minimum value of U^{elec}. This means that the partial derivatives of the total electrostatic energy with respect to the $3 \times N$ components of the dipoles should be zero.

$$\forall i = 1, ..., N \qquad \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,x}} = \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,y}} = \frac{\partial U^{elec}}{\partial p_{i,z}} = 0 \tag{5.10}$$

Where $p_{i,x}$, $p_{i,y}$, $p_{i,z}$ are the three components of the dipole $\boldsymbol{p}_i$. Putting Equation 5.8 and Equation 5.9 into Equation 5.10 gives a linear system of N equations for N vectorial variables.

$$\boldsymbol{p}_i = \alpha_i \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N} \alpha_i \boldsymbol{T}_2(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)\boldsymbol{p}_j \tag{5.11}$$

The local fields and the dipole moments can be calculated by solving this system. By putting these expressions for the minimizing $\boldsymbol{p}_i$ back into Equation 5.8, cancellation of various terms leave only a simple expression for the minimum value of U^{elec} as a function of the $\boldsymbol{p}_i$:

$$U^{elec}_{min} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \boldsymbol{E}_0(\boldsymbol{r}_i) \tag{5.12}$$

which is in a simpler form than Equation 5.8.

The interatomic potential U^p is determined using the AIREBO potential function [30]. This potential is an extension of Brenner's second generation potential [34] and includes long-range atomic interactions and single bond torsional interactions. In this type of potential, the total interatomic potential energy is the sum of individual pair interactions containing a many-body bond order function :

$$U^p = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left[V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij}) + V^{L-J}_{ij}(r_{ij}) + \sum_{k\neq i,j} \sum_{\ell\neq i,j,k} V^{tor}_{kij\ell} \right] \tag{5.13}$$

where V^R and V^A are the interatomic repulsion and attraction terms between valence electrons, for bound atoms. The bond order function b_{ij} provides the many body effects by depending on the local atomic environment of atoms i and j. The long-range interactions are included by adding a parameterized *Lennard-Jones* 12-6 potential term V^{L-J} . V^{tor} represents the torsional interactions.

5.2.3 Results and discussion

In this study, we use Cartesian coordinates with the z axis along the principal axis of the tube. The tubes are fixed at one end in an imposed homogeneous electric field. The tube length is in the range of 2.0 to 8.4 nm. In order to get enough measurable deflection of these short SWCNTs, the strength of applied external electric fields is in the range of 0.5 to 3.0 V/nm. This is much stronger than the ordinary field reported in the experiments. On the other hand, as going to be discussed in the following

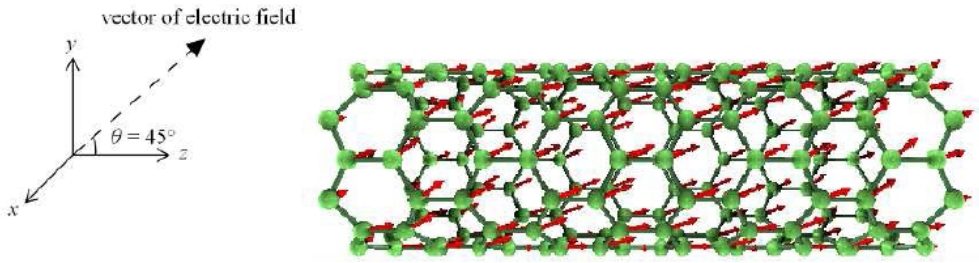


Figure 5.3 – *Induced dipoles in a (8,0) tube (with non-optimized structure) in an electrostatic field. Field angle* $\theta = 45°$*. Field strength* $E = 0.71$ *V/nm. Tube length* $L = 1.988$ *nm. The green points stand for atoms. The arrow with a dashed line on the left presents the electric field vector in the* $y - z$ *plane. The red arrows with solid lines on the tube stand for the induced dipoles.*

parts of this section, the deflection of SWCNTs is proportional to the square of tube length and it is also proportional to the square of field strength. For example, in order to get the same electrostatic deflection for a tube one thousand times longer, it is just enough to apply a field a thousand times smaller. Hence, considering that the lengths of CNTs studied in previous experimental works are in the ranges of some micrometers, the field emission effect caused by strong fields is neglected. Furthermore, we note that the actual external electric field created by the electrodes is usually inhomogeneous in real experiments, however this inhomogeneous distribution varies from one experimental setup to another. For the sake of simplicity, we have therefore chosen to use a homogeneous external field distribution as in previous studies.

In this work, all applied electric fields are parallel to the $y - z$ plane due to the symmetry of the system. The field angle θ is defined as the angle between the field direction and the z axis. The deflection at the tip of the tube is noted as w. We studied at first the relation between the intensity of the external field and the deflection of cantilevered SWCNTs.

When a carbon atom is brought into an electric field, the field tends to shift the electrons and the nuclei in opposite directions. Thus, induced dipoles are created. Figure 5.3 shows dipoles induced on atoms by an electrostatic field in a zigzag tube (8,0). It is selected because of its symmetric geometry and small radius.

The positive and negative charges of CNT are brought about a relative displacement due to the electric force. The tube tends to be either parallel (in most cases) by dipole-dipole and dipole-field interactions. Tubes can therefore be bent by induced

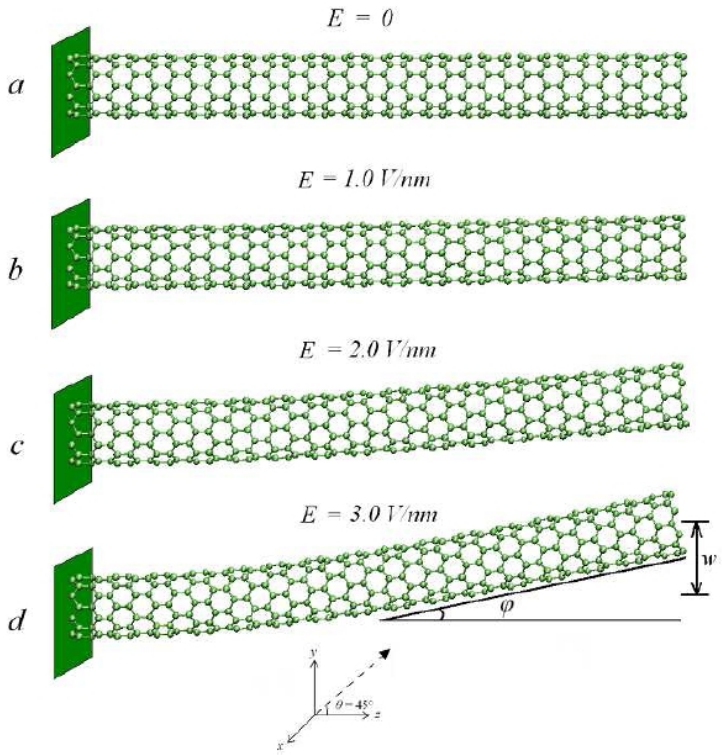


Figure 5.4 – *Induced deflections of a (8,0) cantilevered tube in electrostatic fields with different field intensities. The direction of the applied electric fields is parallel to the* $y-z$ *plane with* $\theta = 45°$*. The original length of the tube is about* 6.54 *nm. The arrow with a dashed line represents the electric field vector. Figure (a) shows a tube relaxed in vacuum without any electric field. Figures (b)-(d) show the deflected shape of the tubes in various applied external electric fields* ($E = 1.0 - 3.0$ *V/nm).*

forces and moments to the field direction. Figure 5.4 shows the deflections of a CNT induced by various external electric fields corresponding to various field strength E, but a given $\theta = 45°$. Note that these are the equilibrium configurations of the atoms, around which the tubes would vibrate at non-zero temperature [61].

It can be seen that as expected, the tubes are bent toward the direction of the external electric field. Note that the tube is only curved at the part closed to the fixed end. The right side part of the tubes remains straight. We compared the atomic structure of this straight part in Figure 5.4 (b)-(d) to an unmoved tube as shown in Figure 5.4 (a). It is found that the average bond length in this part is slightly

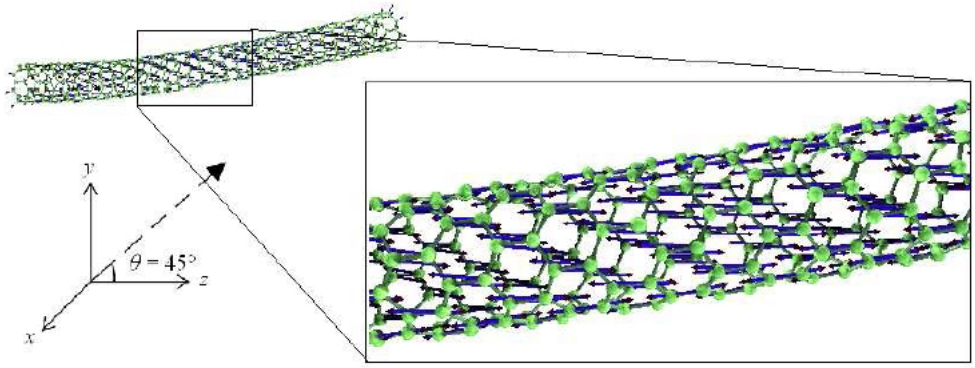


Figure 5.5 – *Vectors of induced forces in a (8,0) tube bent by an electrostatic field.* $\theta = 45°$. $E = 4.0$ *V/nm.* $L = 6.54$ *nm. The green point represents the carbon atoms. The arrow with a dashed line represents the external electric field vector. The blue arrows on the atoms stand for the induced forces, which are calculated as the negative gradients of the electrostatic energy.*

smaller than that in the original one. That means the tube is not only bent by induced moments but also compressed by induced forces at the same time, as the electrostriction effects found in Refs. [128] and Refs. [129]. In fact, the distribution of electrostatic forces acting on the atoms is rather inhomogeneous as shown in Figure 5.5 as an example. In consequence, the macroscopic continuum mechanics models of beam structures subjected to simple loadings can not be directly used to calculate internal strains for tubes in an electric field, without incorporating volume densities of torques.

For convenience, we define a deformation angle φ to describe the deformations of the tubes. It is equal to the angle between the z axis and the neutral axis of the deformed CNTs at their free end. The relation between φ and the intensity of the external field is presented in Figure 5.6.

It can be seen that $\sin(\varphi)$ is almost proportional to the square of E.

$$\sin(\varphi) = AE^2 \tag{5.14}$$

Where $A = 0.0219 \pm 0.0002$ for this (8,0) tube with $\theta = 45°$. Note when the value of φ remains small, one can also find that the deflection at the tip of a long tube $w = L \times \sin(\varphi)$ is almost proportional to E^2. This provides a good qualitative agreement with the experimental study of Poncharal *et al.* [111].

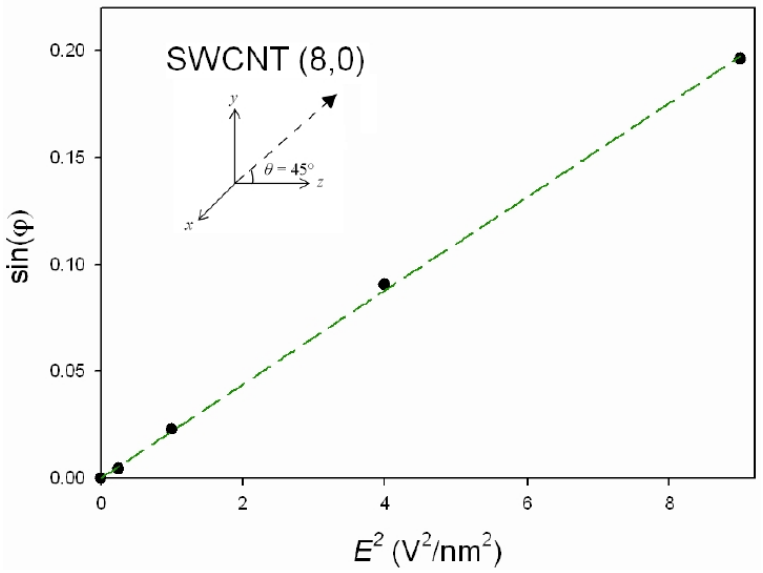


Figure 5.6 – *Sine of deformation angles* $\sin(\varphi)$ *versus the square of the electric field strength* E *for a (8,0) tube. The tube length is about* 6.54 *nm.* $\theta = 45°$*. The round points stand for the simulation data and the green dashed line represents the fitting line.*

In Figure 5.7, we plot the change of the potential U^p versus the square of $\sin(\varphi)$. It shows $\Delta U^p \propto (\sin(\varphi))^2$. Furthermore, we find also that the change of the global polarizability in the direction of the incident field $\boldsymbol{E}_0.\Delta\beta\boldsymbol{E}_0/E^2$ is also proportional to $\sin(\varphi)$.

In a second series of simulations, we studied the influence of the orientation of the external field on the response of CNTs. Figure 5.8 presents the relation between $\sin(\varphi)$ for a (8,0) SWCNT and the field angle θ.

There is no obvious deflection effect found in CNTs when the applied electric field is either parallel or perpendicular to the main tube axis. In a global point of view, this is due to the fact that the induced molecular dipole of the tube is already aligned to the direction of the field in these two cases. That means the induced torque acting on the molecule is zero. The tube is therefore in equilibrium with the external field. We can also see in Figure 5.8 that the deformation angle gets its maximum values when the field angle varies between 45 and 60 degrees. That means this tube can be most ′efficiently′ bent in this field angle range. This range is biased towards 90 degrees because the axial polarizability of CNTs is always greater than the radial one.

Geometric effects are also examined. In several previous studies [79, 217, 83], the

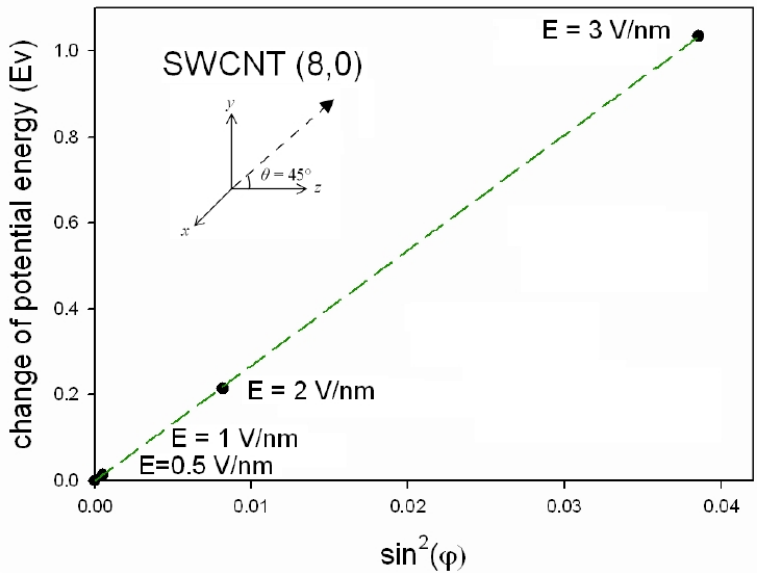


Figure 5.7 – *Change of potential energy ΔU^p of this (8,0) tube versus the square of* $\sin(\varphi)$. *The tube length is about* 6.54 *nm.* $\theta = 45°$. *The round points stand for the simulation data and the green dashed line represents the fitting line.*

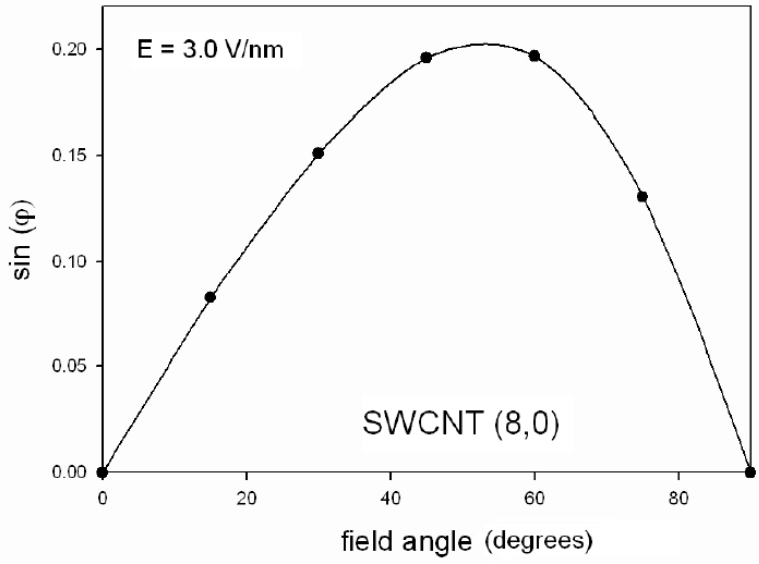


Figure 5.8 – $\sin(\varphi)$ *versus electric field angles* θ *for a (8,0) tube. The tube length is about* 6.54 *nm.* $E = 3.0$ *V/nm. The round points stand for the simulation data.*

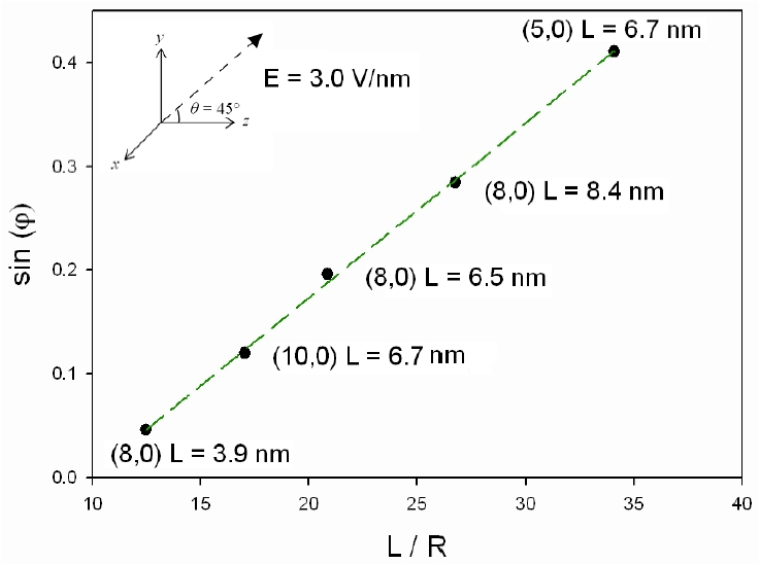


Figure 5.9 – $\sin(\varphi)$ *versus aspect ratio* (L/R). $\theta = 45°$. $E = 3.0$ *V/nm. The round points stand for the simulation data and the green dashed line represents the fitting line.*

static transverse polarizabilities of semiconducting CNTs are found to be proportional to the square of the tube diameter and almost independent of their chirality. We can therefore expect that the electrostatic deflections of two semiconducting SWCNTs of the same length and diameter but different chiralities are almost the same. In order to prove this expectation, we computed the induced deformation of a chiral (5,4) tube in a field with $\theta = 45°$ and $E = 3.0$ V/nm. The tube length and radius are about 6.72 nm and 0.31 nm, respectively. The deformation angle φ of this tube is about 11.85°. This value is close to that shown in Figure 5.6 for a (8,0) tube in the same external field : 11.32°. The small difference between these two values may be attributed mainly to the fact that the elastic modulus of a zigzag SWCNT is slightly higher than that of a chiral or armchair one with same length and radius [73, 219].

As shown in Figure 5.9, we found that $\sin(\varphi)$ is proportional to the aspect ratio of the tube defined as their length to radius L/R. For this external electric field, we obtain a relation almost linear between $\sin(\varphi)$ and the aspect ratio L/R from our simulation results :

$$\sin(\varphi) = B(L/R) + C \tag{5.15}$$

where the values of B and C are about 0.0168 ± 0.0003 and -0.163 ± 0.008, respectively. The mechanism of this phenomenon is rather complex : the deformation

of a CNT depends both on the polarization and on its local mechanical resistance, the polarization depends on the external electric field and on the atomic polarizability, at the same time, the polarizabilities change following the deformation of the CNT. In our current work for building a global semi-phenomenological model for electrostatic deflection of CNTs, we are preparing some more simulations to try to get a better understanding on this point.

We have demonstrated that a renormalized dipolar model coupled with the AIREBO potential can lead to realistic modeling of the deflection of various nanotubes under homogeneous external electric fields. The sine of the deflection angle is proportional to the square of the external electric field, which is coherent with the conservation of the total energy of the system and the experimental data. This study also reveals an optimum deflection angle for an electric field making an angle between 45° to 60° with the original tube axis. This result is directly applicable in nanoelectronics where the nanotubes are oriented by means of electric fields in order to realize contacts between conductive plots. Furthermore, we also demonstrate the strong link existing between the deflection angle and the aspect ratio L/R of the tubes.

These results are interesting and are going to be studied in more details in forthcoming publications. For example, we have seen that the local electrostatic forces are strongly inhomogeneous along the tube but it seems that there exists a periodicity of its local variations that should be studied in more details for a wide variety of tubes. Furthermore, we would like to use a regularized monopole-dipole interaction model as developed by A. Mayer *et al.* [18], to be able to deal with metallic nanotubes containing free charges. Thus it could be possible to get a better understanding of the experimental results which suggest that metallic nanotubes can have a better response to electric fields than semiconducting ones.

5.3 déflexions des CNTs métalliques

Dans cette section nous reproduisons donc un autre article paru dans Physical Review B, dans lequel nous avons fait ce que nous annoncions à la fin de la conclusion du précédent.

Abstract

We compute electrostatic fields induced deformations of cantilevered finite-length metallic carbon nanotubes, using an energy minimization method based on a charge-dipole moment interaction potential combined with an empirical many-body potential. The

influence of field strength, field direction and tube geometry on the electrostatic deflection is investigated for both single and double walled tubes. These results could apply to nanoelectromechanical devices based on cantilevered carbon nanotubes.

5.3.1 Introduction

Cantilevered CNTs can be used as key elements in nanoelectromechanical systems (NEMS) such as nanorelays [91, 92], nanoswitches [97], nanotweezers [95] and feedback device [94] which are designed for memory, sensing or actuation uses. The electric field induced movements and deformations are key characteristics for these applications, as well as for CNTs' fabrication [4, 5, 6] and separation [7]. Indeed, electric field induced deflection [111, 112], alignment [113, 114] and microstructure change [115] of CNTs have been observed in experiments. Compared to the semiconducting CNTs, the metallic ones can generally be more sensitive to the presence of external electric fields due to their free charge distribution and higher polarizability [5]. They can therefore be expected to play a more important role in NEMS.

In this work, motionless equilibrium forms of CNTs in electric fields are computed by the method of energy minimization using the algorithm of conjugated gradient. The total potential energy of the system is the sum of an induced electrostatic potential and a many-body interatomic potential. In one of our previous studies, this method was used with a regularized dipole-only model [28] to calculate the induced electrostatic potential of semiconducting single-walled CNTs (SWCNTs) [212]. However, the change of the charge distribution of metallic CNTs cannot be properly described by this model. Thus, a regularized charge-dipole model parameterized for fullerenes and metallic CNTs [16, 18, 19], is used in this work.

The interatomic potential is computed using the adaptive interatomic reactive empirical bond order (AIREBO) potential [30]. This potential is an evolution of a many-body chemical pseudopotential model (REBO) parameterized by Brenner [33] for conjugated hydrocarbons, which has been widely used in theoretical studies on mechanical and thermal properties of CNTs. Polarization effects may change the strength of bonds, as discussed in Ref. [120]. Indeed, Figs 6 and 7 of this reference show that the relation between the deformations is significantly changed in fields with respective strengths E = 32 V/nm and E = 40 V/nm. However, since the fields used in our paper (0.1 to 3.0 V/nm) are at least 10 times weaker than their fields, we think it is a reasonable approximation to neglect the influence of the electric field on the parameters of the AIREBO potential and use a separate potential energy to take into

account the interaction with the field.

5.3.2 Physico-chemical model

At the beginning of calculation, open-ended tubes with zero net charge and zero permanent dipole moment are fixed at one of their two ends on an substrate which is supposed to be insulating in order to allow us to neglect transfer of charges from the nanotube to the substrate. Each atom is associated with both an induced dipole $\boldsymbol{p_i}$ and a quantity of induced charge q_i when the tube is submitted to an electric field. The total energy of this system U^{tot} is the sum of the induced electrostatic energy U^{elec} and the interatomic potential U^p : $U^{tot} = U^{elec} + U^p$, in which U^{elec} can be written as follows :

$$U^{elec} = \sum_{i=1}^{N} q_i(\chi_i + V_i) - \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{E_i} + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} q_i T_{q-q}^{i,j} q_j - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} q_j - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} \cdot \boldsymbol{p}_j \quad (5.16)$$

where N is the total number of atoms, χ_i stands for the electron affinity of atom i, V_i is the external potential, $\boldsymbol{E_i}$ represents the external electric field. T and $\boldsymbol{T}$ stand for the vacuum electrostatic propagators regularized by a Gaussian distribution in order to avoid the divergence problem when two atoms are too close to each other. They can be written as $T_{q-q}^{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\texttt{erf}\left[r_{i,j}/\left(\sqrt{2}R\right)\right]}{r_{i,j}}$, $\boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} = -\nabla_{\boldsymbol{r}_i} T_{q-q}^{i,j}$ and $\boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} = -\nabla_{\boldsymbol{r}_j} \otimes \nabla_{\boldsymbol{r}_i} T_{q-q}^{i,j}$, where $\boldsymbol{r}_i$ represents the coordinate of atom i, $r_{i,j}$ stands for the distance between atom i and atom j, and R is the width of the Gaussian distribution of charge. The value of R used in this work is about 0.06862 nm, which was fitted to reproduce the polarizability of metallic tubes [18].

Taking $\lim r_{i,j} \to 0$, we obtain the self energy terms (when $i = j$ in Equation 5.16) as follows :

$$\frac{1}{2} q_i T_{q-q}^{i,i} q_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{\sqrt{2/\pi}}{R}\frac{q_i^2}{2} \quad (5.17a)$$

$$\boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,i} q_i = 0 \quad (5.17b)$$

$$\frac{1}{2}\boldsymbol{p}_i \cdot \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,i} \cdot \boldsymbol{p}_i = \frac{1}{2}\boldsymbol{p}_i \cdot \alpha_i^{-1} \cdot \boldsymbol{p}_i \quad (5.17c)$$

where α_i stands for the polarizability of atom i.

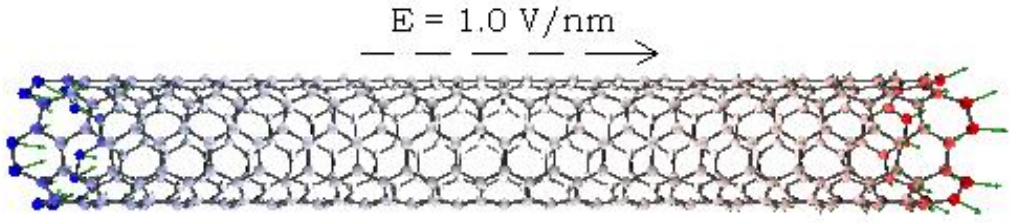


Figure 5.10 – *Induced dipoles and charges on a open-ended metallic (5,5) SWCNTs (L=4.8nm) subjected to a horizontal electric field $E = 1.0$ V/nm. The positive charges move to the right side and the negative ones move to the left (the color scaling is proportional to the density of charge). The green vectors stand for the dipoles. The maximal amplitudes of these charges and dipoles are about 0.34 unit of e and $3.2e \cdot nm$, respectively.*

The distributions of dipoles $\{\boldsymbol{p}_i\}$ and charges $\{q_i\}$ is determined by the fact that the static equilibrium state of these distributions should correspond to the minimum value of U^{elec}. Thus, by requiring that the partial derivatives of the total electrostatic energy with respect to the $3 \times N$ components of the dipoles and N components of the charges should be zero within Equation 5.16, and taking account of Equation 5.17, we obtain $\{\boldsymbol{p}_i\}$ and $\{q_i\}$ by solving N linear vectorial equations and N linear scalar equations as follows :

$$\forall i = 1, ..., N \quad \begin{cases} \sum\limits_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-p}^{i,j} \otimes \boldsymbol{p}_j + \sum\limits_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} q_j = -\boldsymbol{E_i} \\ \sum\limits_{j=1}^{N} \boldsymbol{T}_{p-q}^{i,j} \cdot \boldsymbol{p}_j + \sum\limits_{j=1}^{N} T_{q-q}^{i,j} q_j = -(\chi_i + V_i) \end{cases} \tag{5.18}$$

In Figure 5.10, we show the distribution of the dipoles and charges induced by an electric field on a metallic SWCNT.

The interatomic potential U^p is computed using the AIREBO potential function [30]. This potential is an extension of Brenner's second generation potential (Brenner *et al.* [34]) and includes long-range atomic interactions and single bond torsional interactions. In this type of potential, the total interatomic potential energy is the sum of individual pair interactions containing a many-body bond order function as follows :

$$U^p = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N}\left[\varphi^R\left(r_{i,j}\right) - b_{i,j}\varphi^A\left(r_{i,j}\right) + \varphi^{LJ}\left(r_{i,j}\right) + \sum_{\substack{k=1\\ k\neq i,j}}^{N}\sum_{\substack{\ell=1\\ \ell\neq i,j,k}}^{N}\varphi^{tor}_{kij\ell}\right] \tag{5.19}$$

where φ^R and φ^A are the interatomic repulsion and attraction terms between valence electrons, respectively, for bound atoms. The bond order function $b_{i,j}$ provides the many body effects by depending on the local atomic environment of atoms i and j. The long-range interactions are included by adding φ^{LJ}, a parameterized *Lennard-Jones 12-6* potential term. φ^{tor} represents the torsional interactions.

Energy optimization is performed to obtain the motionless equilibrium configurations of the atoms using the method of conjugated gradient [214]. We note that during this process the induced net charges and dipoles on each atom are updated at every step of the minimization procedure (which is quite time-consuming).

5.3.3 Results and discussion

In this work, Cartesian coordinates are used with the z axis along the principal axis of the tube. The open-ended tubes are fixed at one end to an insulating substrate and relaxed in free space before being submitted to a homogeneous electric field. All applied fields are parallel to the y-z plane. The field strengths are between 0.1 and 3.0 V/nm for the metallic tubes and between 0.1 and 1.0 V/nm for semiconducting tubes. We note that Li *et al.* showed that a semiconductor-metal transition takes place in a (16,0) CNT, when electric fields reach about 3.0-4.0 V/nm [220]. Furthermore, in actual experiments, the field strengths needed to get comparable deflections are much weaker than those used here, since we use tubes at least 100 times shorter than in experiment and, as shown hereafter, the longer the tube, the weaker the field needed to get a given deflection. This is the same as in field emission experiments in which the shorter the tube, the stronger the field strength needed to produce a given field emission intensity, owing to the decrease of the tip effect on the field enhancement factor (see e.g. Figure 3 of Ref. [221]).

Figure 5.11 shows the equilibrium position of a SWCNT in a uniform electric field. It can be seen from this figure that the tube is only curved at the part close to the fixed end. We find that its right side part remains straight and that it is slightly compressed by electrostrictive effects [129] comparing its average bond lengths before and after deflection. We note that in real experiments, the tube would have thermal

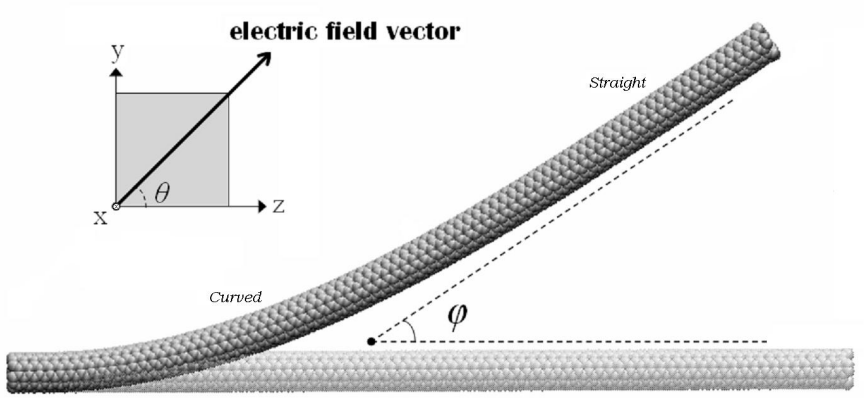


Figure 5.11 – *Electrostatic deflection of a SWCNTs (5,5), tube length $L \approx 19.8$ nm, field angle $\theta = 45°$, field strength $E = |\boldsymbol{E}| = 0.775$ V/nm.*

vibrations around this equilibrium position [61, 106], and that this deformation is generally reversible [112]. Furthermore, the bending of the fixed end would generally not lead to important changes of the tube conductivity [166, 222].

As shown in Figure 5.11, the field angle θ is defined as the angle between the field direction and the z axis, the deformation angle φ is defined as the angle between the neutral axis of the deformed CNTs at the free end and the z axis.

Figure 5.12 shows the relation between the external fields and the deformation angles φ for two SWCNTs. The deflection of the semiconducting tube is calculated using the dipole-only model with parameters given in Ref. [28], while we use the charge-dipole model with parameters from Ref. [18] for the metallic one. As expected, it can be seen that the deflection of the (5,5) tube is much larger than that of the (6,4) semiconducting one for a given electric field, and that the tube deflection is the same no matter whether the field direction is reversed. Furthermore, we note that the form of the curves of $\sin(\varphi)$ *versus* E is in a qualitative agreement with the results of the experiment of Poncharal *et al.* (Figure 1 in Ref. [111]), and we find $\sin(\varphi) \propto E^2$ when the deflection is relatively small ($\sin(\varphi) < 0.15$) for both of these two CNTs.

For higher field strength, the alignment ratio is defined as $\sin(\varphi)/\sin(\theta)$. It is calculated for several field directions and plotted in Figure 5.13. It stands for the relative deformation to the field direction and attains its maximum value 1 once the tube is well aligned to the field. We can see that, when the value of E remains small (< 1.4 V/nm), the alignment ratio is larger for the smaller field angles θ. On the other hand, this tube can be more efficiently aligned to the field direction in stronger fields

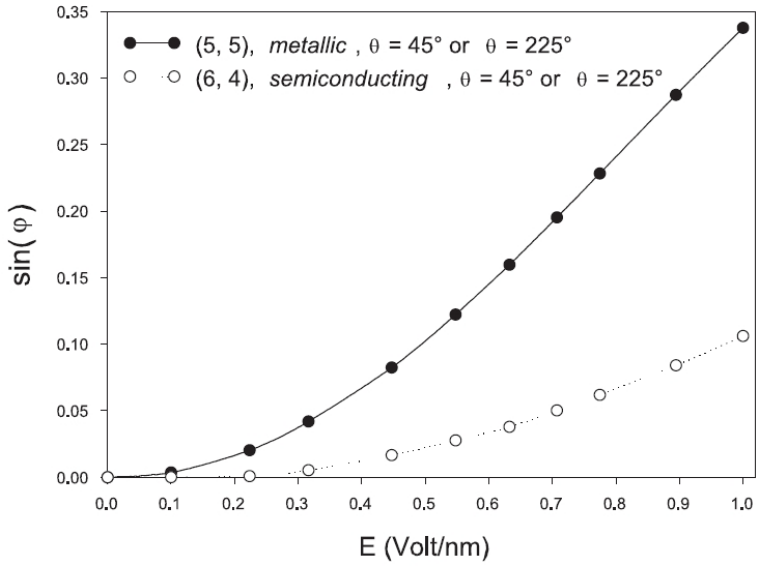


Figure 5.12 – $\sin(\varphi)$ *versus E for two SWCNTs : a metallic one (5,5),* $L \approx 13.16$ *nm, radius* $R = 0.34$ *nm), and a semiconducting one (6,4) with the same L and R. The fields are applied in both* $\theta = \pi/4$ *and* $\theta = 5\pi/4$ *(in opposite direction).*

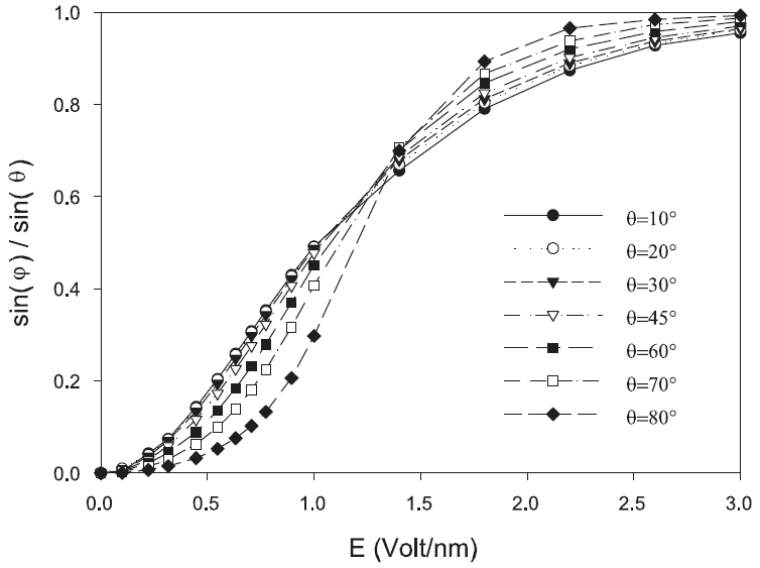


Figure 5.13 – $\sin(\varphi)/\sin(\theta)$ *versus E for a metallic tube (5,5),* $L \approx 13.16$ *nm.*

for larger field angles. No deflection is found when the field is perfectly perpendicular to the tube axis, because the induced molecular dipole is already aligned to the field.

However, we note that this case can hardly happen in realistic experimental condition due to the thermal vibration of the tube and the fact that generally the CNTs are more or less naturally curved due to the presence of defects.

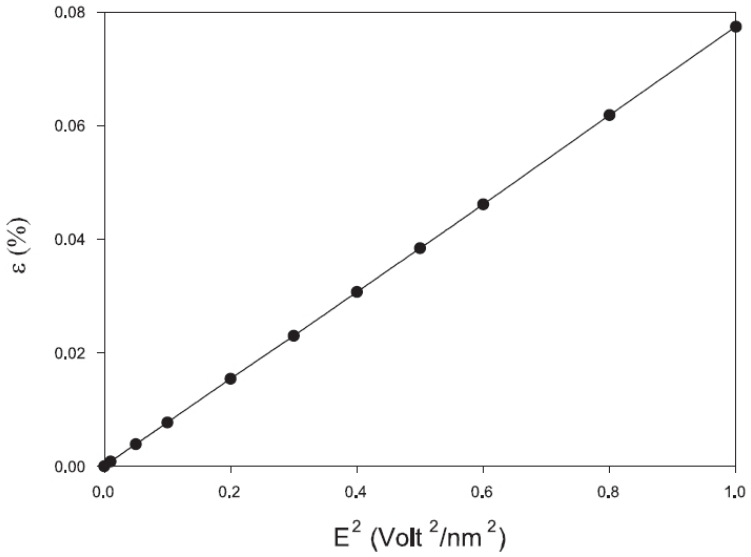


Figure 5.14 – *Axial strain $\varepsilon = \Delta L/L$ (%) versus E^2 for a metallic tube (5,5)($L \approx 13.16$ nm), when the electric fields are applied parallel to the tube axis.*

As expected, there is no electrostatic deflection found when $\theta = 0$. Since the induced molecular dipole of the tube is already aligned to the direction of the field, the total induced torque acting on the tube is therefore zero. Nevertheless, slight electrostriction effects are found in the axial direction of the tube. The electrostrictive deformation $\varepsilon = \Delta L/L$ is plotted in Figure 5.14 *versus* the square of field strength. It can be seen that ε is proportional to E^2 for these field strengths. This numerical experiment also allowed us to estimate the nanotube Young's modulus (Y) directly by the stress over strain ratio, since the axial external electrostatic force acting on the tube can be directly computed in our program. Using the commonly adopted wall thickness value of 0.34 nm, we find that Y is about 0.95 TPa, which is in good agreement with the average of the values found in the literature for that thickness (see e.g. section 2.1 of the recent review by Coleman et al. [223]).

Turning back to the question of electrostatic deflection, we also study tube geometry effects. Figure 5.15 (a) shows $\sin(\varphi)$ *versus* the radius R for several metallic CNTs with the same length. It can be seen that the bigger the tube radius, the smaller the induced deflection. It is well known that the polarization effects are more impor-

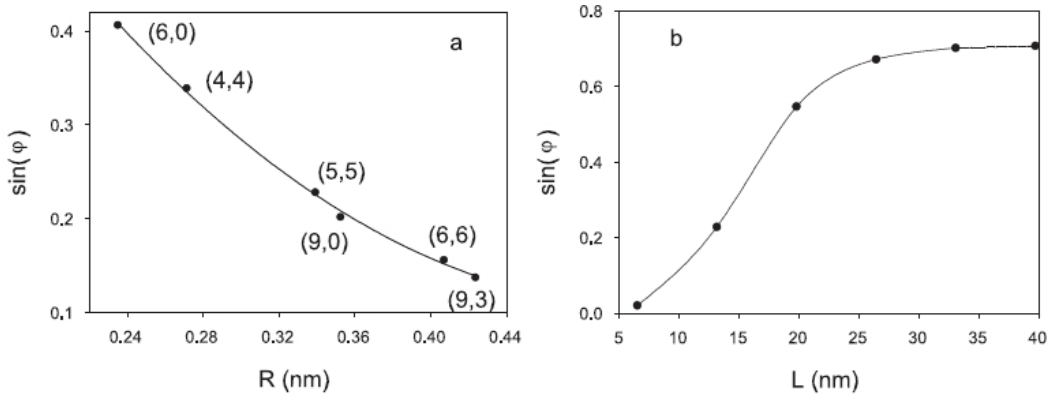


Figure 5.15 – *In an external electric field $E = 0.775$ V/nm, $\theta = 45°$, (a) :* $\sin(\varphi)$ *versus the radii R of six metallic tubes with the same length $L \approx 13.2$ nm; (b) :* $\sin(\varphi)$ *versus the length of six (5,5) CNTs $L \approx 6.52$, 13.16, 19.8, 26.44, 33.08 and 39.72 nm.*

tant when the tube is bigger. However, at the same time, the tube becomes harder to be bent due to the increase of the moment of inertia of its cross section. From our results, it is obvious that the later effect plays a more important role. Note also that the deflection of zigzag tubes is slightly smaller than that of chiral and armchair ones, due to their larger elastic moduli [219]. This curve of $\sin(\varphi)$ can be fitted as : $\sin(\varphi) = 1/(2.5886R^2 - 0.3839)$. Hence $\sin(\varphi)$ is roughly proportional to $1/R^2$ for this electric field.

Figure 5.15 (b) shows the relation between the deflection and the tube length. We can see that the deflection increases significantly with the increase of tube length when φ remains much smaller than θ. Then, it reaches a plateau. It can be seen that the form of the curve of $\sin(\varphi)$ *versus* L is very similar to that of $\sin(\varphi)/\sin(\theta)$ *versus* E. This is probably because L and E play two similar roles in the total induced torque $T = \beta(L)E^2 \sin(\varphi - \theta)\cos(\varphi - \theta)$(where β is the molecular polarizability of CNTs) [83]. Hence, considering that the lengths of the CNTs studied in previous experimental works are in the range from hundreds of nanometers to some micrometers, the required field strength can be much lower than the fields used in this paper for a given deflection angle. Furthermore, for letting the readers conveniently find the values of $\sin(\varphi)$ in Figure 5.15 (b), we give the best fitting function of this curve as $\sin(\varphi) = \sin(\theta)/(1 + (L/15.3010)^{-5})$.

Figure 5.16 (a) shows the relation between the deflection and the field strength for two DWCNTs. It is found that the deflection of DWCNTs remains small even in strong electric fields. For a metallic cylinder, the screening factor is very high thus the

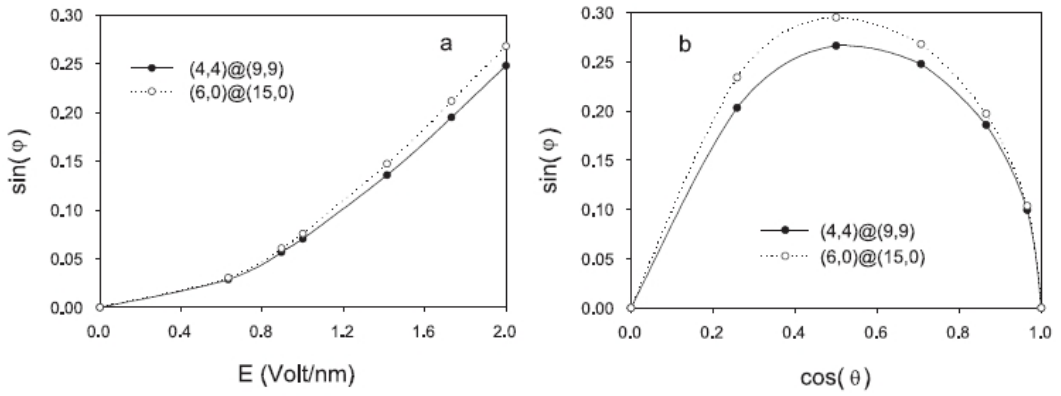


Figure 5.16 – *For two metallic DWCNTs : (4,4)@(9,9) with* $L \approx 12.2$ *nm,* $R^{inner} \approx 0.27$ *nm,* $R^{outer} \approx 0.61$ *nm and (6,0)@(15,0) with* $L \approx 12.2$ *nm,* $R^{inner} \approx 0.23$ *nm,* $R^{outer} \approx 0.59$ *nm. (a) :* $\sin(\varphi)$ *versus* E, $\theta = 45°$. *(b) :* $\sin(\varphi)$ *versus* $cos(\theta)$, $E = 2 Volt/nm$.

inner layer is almost completely screened. On the other hand, their important effective cross sections increase with increasing layer number. Thus, a MWCNT can be much harder to be bent by the electric field than a SWCNT with the same radius. $\sin(\varphi)$ is also plotted in Figure 5.16 (b) for several field directions. We can see the DWCNTs can be most efficiently bent at $\theta = 60°$, like SWCNTs, for this field intensity. This value can be biased towards 90 degrees because the axial polarizability of CNTs is always greater than the radial one.

In summary, we investigate the mechanisms of the electrostatic deflection of cantilevered metallic SWCNTs and DWCNTs. The equilibrium positions of CNTs in electric fields are calculated. The metallic CNTs are much easier to be deflected than semiconducting ones. The deflection is not changed by revering the field direction. The curve of alignment ratio *versus* field strength is found to change with field directions. The deflection is found to decrease with the increase of the tube radius ; conversely, it increases when the tube is longer. The multi-walled metallic CNTs are found to be much harder to be bent in electric fields than SWCNTs. Furthermore, we find that the electrostrictive deformation of SWCNTs is proportional to the square of field strength. Uniform external fields are applied as a theoretical simplification. However, our scheme is able to deal with inhomogeneous fields such as those from real experiments.

We believe that this paper could help developing a better understanding of recently designed NEMS based on cantilevered CNTs. We also wish that these results can be

useful to open the path to some new nanoelectromechanical devices.

5.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les mécanismes de déformations des CNTs dans des champs électriques sont examinés en utilisant une méthode d'optimisation de l'énergie totale du système. Cette énergie est composée de deux parties l'une mécanique et l'autre électrostatique. Nous avons démontré que la combinaison de modèles dipolaires régularisés avec le potentiel AIREBO peut être utilisée pour simuler la déformation des CNTs dans des champs électriques. Nous avons étudié l'influence de l'intensité et de la direction du champs, et de la géométrie du tube, sur les positions d'équilibre de CNTs placés dans des champs électriques externes homogènes.

On trouve que les CNTs métalliques sont beaucoup plus faciles à déformer que les tubes semi-conducteurs. Les courbes de proportion d'alignement en fonction de l'intensité du champs correspondant à plusieurs orientations du champ ne sont pas superposables. Elles sont néanmoins paraboliques aux faibles champs, comme dans l'expérience de Poncharal *et al.* [111]. Pour un champ donné, la déflexion diminue lorsque le rayon du tube augmente ; par contre, elle augmente quand la longueur du tube augmente. On constate aussi que les MWCNTs métalliques sont beaucoup plus durs à plier dans des champs électriques que les SWCNTs métalliques correspondants.

Nous avons aussi étudié la déformation electrostrictive des CNTs. Cette déformation est approximativement proportionnelle à l'intensité du carré du champs extérieur.

Pour les tubes semi-conducteurs, le sinus de l'angle de déflexion est proportionnel au carré du champ électrique externe, pour les faibles intensités. Ceci est cohérent avec la conservation de l'énergie totale du système et les données expérimentales. Cette étude révèle aussi un angle de déflexion optimum pour un champ électrique faisant un angle entre 45° à 60° avec l'axe de tube original.En outre, nous démontrons aussi que le sinus de l'angle de déflexion est une fonction affine du rapport d'aspect L/R des tubes, dans la gamme de longueurs et de rayons que nous avons pu simuler. Nous avons observé que les forces électrostatiques locales sont fortement inhomogènes le long du tube mais il semble qu'il existe une périodicité de ces variations locales qui pourraient être étudiée plus en détail, pour une large variété de tubes.

Chapitre 6

Sélection de Nanotubes par Différences d'Adsorption

Lorsqu'un théoricien trouve un résultat nouveau,
personne n'y croit, sauf lui !
Lorsqu'un expérimentateur trouve un résultat nouveau,
tout le monde y croit, sauf lui !

Jean Lemaître

6.1 Introduction

Les SWCNTs sont typiquement synthétisés sous forme de fagots de tubes de diamètre et d'hélicité variables. Leurs propriétés physiques et chimiques peuvent parfois dépendre fortement de leur structure. Ainsi, les SWCNTs peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon leur diamètre et l'angle entre les liaisons carbone-carbone et l'axe du tube. L'obtention de nanotubes de diamètre et/ou de chiralité donné(e) est donc très importante pour pouvoir concevoir des nanosystèmes aux propriétés reproductibles. L'un des buts les plus importants de la recherche actuelle sur les nanotubes est donc de pouvoir obtenir des tubes le mieux caractérisé possible, idéalement avec un même couple d'indices n et m (*cf.* Chapitre 2 et Fig. 6.1 (a) et (b)), avec le meilleur rendement possible. Depuis 2003, plusieurs techniques tant physiques [224, 7, 225] que chimiques [226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239] ont été proposées pour séparer les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs. Il est également possible de se restreindre à une plage de diamètres assez faible soit par l'optimisation des conditions de synthèse, soit en utilisant un procédé éliminant les tubes d'un lot déjà synthétisé, en fonction de leur diamètre, comme par exemple l'adsorption de brins d'ADN spécifiques [229]. Ce type de séparation est plus difficile car un simple changement de diamètre ne changeant pas le caractère métallique ou semi-conducteur, il ne permet pas d'obtenir des changements de propriétés physiques

ou chimiques très importants. De plus, le résultat de ce type de séparation est un mélange de tubes de chiralité différente. De même, un simple changement de chiralité n'affectant pas le caractère métallique ou semi-conducteur ne permet pas non plus d'obtenir des changements de propriétés physiques ou chimiques très importants. Ce n'est donc que très récemment que des procédés permettant de sélectionner les nanotubes d'après leur chiralité, voire de se rapprocher de l'objectif de sélection de nanotubes d'indices n et m fixés, ont été proposés [240, 241, 242, 243, 244, 245].

Nous avons pour notre part collaboré avec l'équipe de Stéphane Meunier au laboratoire de synthèse bio-organique à l'Illkirch en France, dans l'espoir de comprendre le mécanisme à la base de la sélectivité des molécules utilisées par cette équipe (*cf.* Fig. 6.1 (c), (d), (e1) et (e2)), pour solubiliser de façon différenciée des nanotubes de chiralités différentes. En effet, l'adsorption de molécules organiques sur des nanotubes fait intervenir des forces de van der Waals provenant des interactions entre électrons délocalisés dans les orbitales moléculaires π du NT et de l'adsorbat. Ceci résulte en un phénomène appelé "π-π stacking" par optimisation simultanée de la surface de contact efficace et de la corrélation atomique entre les cycles de l'adsorbat et du NT. Il s'agit d'un exemple de reconnaissance supramoléculaire. La conception des molécules organiques sensées s'adsorber de façon sélective sur certains nanotubes se fait donc de manière à optimiser ce π-π stacking par un recouvrement géométrique approprié. Ainsi la molécule de la figure 6.1 (c) a été conçue pour la solubilisation sélective de tubes armchair, puisqu'elle maximise ses interactions avec le tube en s'adsorbant parallèlement à l'axe du tube, avec des cycles orientés de la même façon. On retrouve la même chose, mais pour les tubes zigzag, avec la molécule de la figure 6.1 (d). En ce qui concerne les molécules des figures 6.1 (e1) et (e2), leur forme de pince devrait permettre à la fois un contrôle du diamètre et un contrôle de la chiralité par leur adsorption en biais par rapport à l'axe du tube.

La molécule 1 (Figure 6.1 (c)) possède un corps pentacénique et deux chaînes latérales hydrophiles qui sont négativement chargées en solution aqueuse basique et aident à la mise en solution sous forme de NTs séparés les uns des autres. Le corps de la molécule 2 (Figure 6.1 (d)) est quant à lui quaterrylénique, mais on retrouve des chaînes latérales hydrophiles, négativement chargées en solution basique. Les deux molécules chirales (Figure 6.1 (e1) et (e2)) sont énantiomères l'une de l'autre et seraient susceptibles de s'adsorber chacune sur des SWCNTs d'hélicité opposée.

La conception des molécules organiques sensées s'adsorber de façon sélective sur certains nanotubes se fait donc de manière à optimiser ce π-π stacking par un recouvrement géométrique approprié. Ainsi la molécule de la figure 6.1 (c) a été conçue

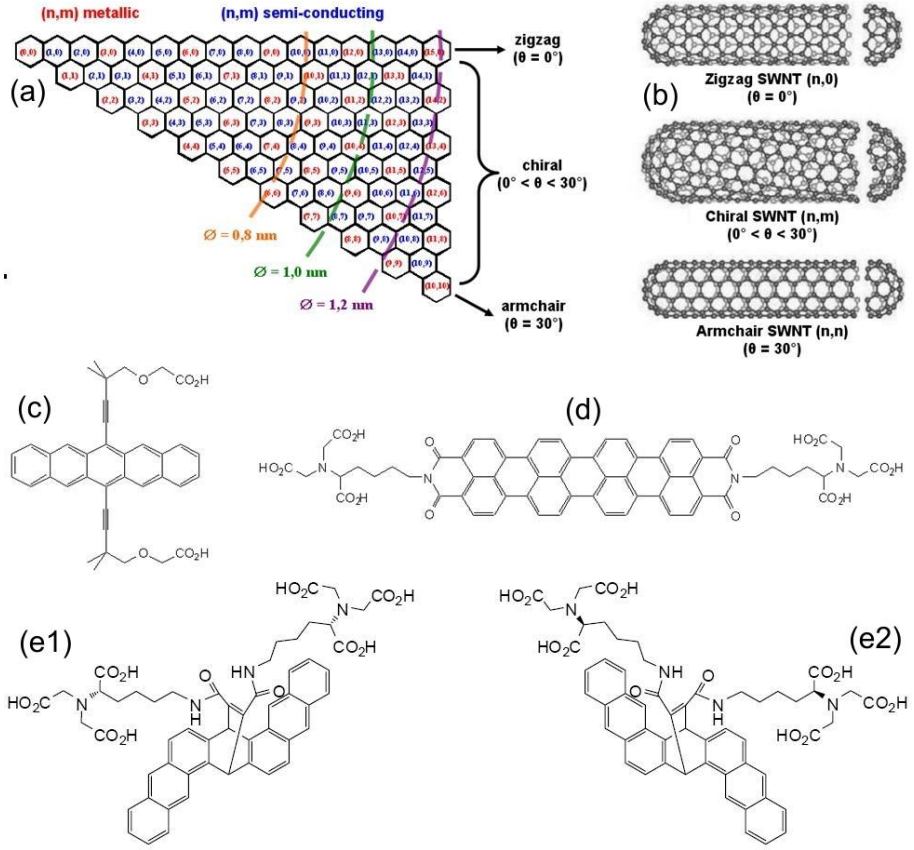


Figure 6.1 – *Rappels sur la structure des SWCNTs et structure des 4 molécules aromatiques synthétisées pour la solubilisation sélective de SWCNTs. (a) représentation de Hamada : les nanotubes désignés par le couple d'indice (n, m) sont obtenus en roulant la feuille de (0, 0) à (n, m). Leur périmètre est égal à la distance entre ces 2 points. (b) exemples de tubes de chiralités différentes : en haut, on a un exemple de tube "zigzag" (n, 0) pour lequel certaines liaisons sont parallèles à l'axe du tube (hélicité θ nulle). Ces tubes sont non-chiraux : on peut les superposer à leur image dans un miroir. Au milieu est représenté un tube chiral (non superposable à son image dans un miroir qui correspondrait au tube (n, −m)). Pour ce genre de tube $30° < \theta < 90°$. En bas est représenté un tube "armchair" (n, n) pour lequel les liaisons sont à 30° ou 90° de l'axe du tube ($\theta = 30°$). (c)-(e2) : Structures des molécules aromatiques utilisées par le groupe de Strasbourg pour sélectionner des tubes, en fonction de leur chiralité : le composé (c) a été conçu pour s'adsorber préférentiellement à la surface de SWCNTs "armchair", le composé (d) à la surface de SWCNTs "zigzag" et les composés (e1) et (e2) à la surface de NTs de chiralités opposées (D'après la thèse de Renaud Marquis, Strasbourg (2007))*

pour la solubilisation sélective de tubes armchair, puisqu'elle maximise ses interactions avec le tube en s'adsorbant parallèlement à l'axe du tube, avec des cycles orientés de la même façon. On retrouve la même chose, mais pour les tubes zigzag, avec la molécule de la figure 6.1 (d). En ce qui concerne les molécules des figures 6.1 (e1) et (e2), leur forme de pince devrait permettre à la fois un contrôle du diamètre et un contrôle de la chiralité par leur adsorption en biais par rapport à l'axe du tube.

La molécule 1 (Figure 6.1 (c)) possède un corps pentacénique et deux chaînes latérales hydrophiles qui sont négativement chargées en solution aqueuse basique et aident à la mise en solution sous forme de NTs séparés les uns des autres. Le corps de la molécule 2 (Figure 6.1 (d)) est quant à lui quaterrylénique, mais on retrouve des chaînes latérales hydrophiles, négativement chargées en solution basique. Les deux molécules chirales (Figure 6.1 (e1) et (e2)) sont énantiomères l'une de l'autre et seraient susceptibles de s'adsorber chacune sur des SWCNTs d'hélicité opposée.

En utilisant ces molécules, un protocole a été optimisé (thèse de Renaud Marquis, Strasbourg, 2007) pour trier des SWCNTs préalablement mis individuellement en solution aqueuse (et plus en fagots) grâce à l'action d'une molécule tensio-active appelée SDS (Sodium Dodecyl Sulfate). L'action du SDS n'est toutefois pas sélective et c'est le remplacement du SDS par les molécules ci-dessus qui ont permis d'obtenir des solutions enrichies en certains types de nanotubes, ainsi que l'ont prouvé des mesures de photoluminescence réalisées par Sergei Lebedkin et Manfred Kappes (institut de nanotechnologie de Karlsruhe) et des mesures en Raman résonant, réalisées par Laurent Alvarez, Thierry Michel et Jean-Louis Sauvajol (LCVN Montpellier)[245].

Nous avons donc réalisé des simulations de dynamique moléculaire classique avec des versions simplifiées de ces molécules (afin de pouvoir utiliser le potentiel AIREBO) pour essayer de trouver des tendances dans leurs énergies d'adsorption sur divers nanotubes. Nous commencerons par donner quelques détails techniques concernant ces simulations, puis nous verrons comment le potentiel employé a été testé et enfin nous verrons les résultats obtenus pour les molécules ressemblant à celles synthétisées par le groupe de Strasbourg.

6.2 Conditions de simulation

Le point clé de ce genre de simulation pour obtenir une bonne précision est d'être capable de reproduire aussi bien les liaisons liantes à l'intérieur des molécules, de manière à les laisser libres de se déformer, que les interactions non-liantes entre les

molécules. C'est pourquoi nous avons choisi le potentiel AIREBO[30] pour nos simulations de dynamique moléculaire classique. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, ce potentiel décrit aussi bien que le potentiel REBO 2 les liaisons intramoléculaires, mais ajoute en plus un terme de type Lennard-Jones de façon cohérente avec la partie intra-moléculaire. Enfin, il est suffisamment rapide à calculer pour nous permettre d'envisager des simulations à plusieurs milliers d'atomes. Le seul problème est que lorsque nous avons commencé ce travail le potentiel AIREBO n'était pas encore paramétré pour des molécules contenant des atomes d'azote ou d'oxygène. Nous avons donc simplifié les groupes hydrophiles latéraux de manière à obtenir des molécules de même encombrement mais constituées uniquement de carbone et d'hydrogène (*cf.* Figure 6.2 (a), (b) et (c)).

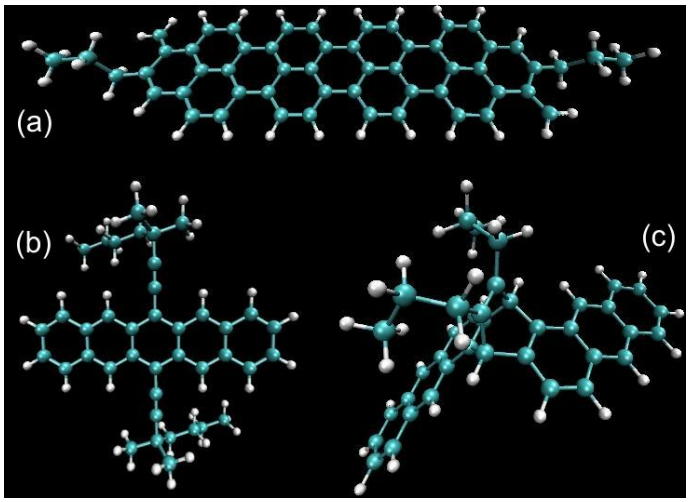


Figure 6.2 – *Modèles simplifiés des molécules utilisées par le groupe de Strasbourg. Les points blancs représentent les atomes d'hydrogène tandis que les points verts/bleus représentent les atomes de carbone. (a) molécule quaterrylénique. (b) molécule pentacenique (c) molécule chirale.*

On peut penser *a priori* que c'est une approximation raisonnable puisque le π-π stacking devrait surtout favoriser les interactions entre les cycles benzéniques, lors de l'adsorption. L'énergie des chaînes latérales est certes changée par la simplification structurelle, mais par contre sa valeur est faiblement influencée par l'adsorption sur le nanotube. La différence entre l'énergie des chaînes latérales de la molécule réelle et de la molécule simplifiée disparaît donc dans l'énergie d'adsorption, puisque celle-ci est définie par la différence entre l'énergie de l'ensemble dans sa configuration la plus stable et les énergies de chacun des composants isolés dans leur configuration isolée

la plus stable :

$$E_a = E_{s+n} - E_s - E_n \tag{6.1}$$

où E_a est l'énergie d'adsorption, E_s l'énergie potentielle du surfactant isolé, E_n celle du nanotube isolé et E_{s+n} l'énergie potentielle de l'ensemble dans la configuration d'adsorption la plus stable.

Nous avons calculé chacune de ces énergies par des simulations séparées (tube seul, surfactant seul puis enfin ensemble tube+surfactant), à 290K. Pour chaque énergie, nous avons procédé en trois étapes. La première étape est une optimisation de la structure à température nulle, par gradient conjugué 3, puis dans une deuxième étape l'algorithme de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique, également exposé au chapitre 3, est utilisé, pour augmenter progressivement la température de 0K à 290K. Enfin, dans la dernière étape, le système est laissé libre d'évoluer à 290K, un temps suffisant pour obtenir une bonne précision statistique sur la moyenne de l'énergie potentielle. La boîte de simulation est un parallélépipède telle que l'axe de symétrie du SWCNT soit placé selon la direction z. La taille de la boite dans la direction z (L_z) dépend donc de la période du SWCNT (qui dépend des indices du tube) de manière à respecter des conditions aux limites périodiques aux frontières de la boite de simulation. Nous avons pris L_z égale à au moins 3 périodes axiales du nanotube, ainsi que $L_x = 6$ nm et $L_y = 6$ nm.

Nous avons utilisé un pas de temps de 1 fs. L'étape de montée en température et d'attente de la stabilisation du système se déroulait sur 300 000 pas (30 ns), tandis que l'étape d'accumulation des données statistiques (production) prenait 500 000 pas (50 ns). Notons que, si pendant la phase de production le nanotube et le surfactant s'éloignaient trop l'un de l'autre, la simulation était arrêtée et une autre simulation avec de nouvelles vitesses initiales était commencée.

6.3 Résultats

6.3.1 Adsorption sur le graphite

Pour valider la procédure décrite ci-dessus, nous avons d'abord calculé l'énergie d'adsorption sur une feuille de graphène de trois petits Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAH), à savoir le benzène, le naphtalène et l'anthracène, pour comparer avec des données expérimentales disponibles et des calculs *ab-initio* très récents. Le

problème ici est que même si les calculs *ab-initio* "classiques" [246] permettent de retrouver qualitativement l'effet de π-π stacking, quantitativement ils sont en dessous des résultats expérimentaux. En effet, alors que les valeurs expérimentales sont comprises entre $0,42$ et $0,5$ eV (*cf.* Table 6.1), ces auteurs trouvent des énergies d'adsorption du benzène sur une feuille de graphène non relaxée de $0,28$ eV, $0,26$ eV et 0,24 eV respectivement, avec les codes ABINIT, AIMPRO et SIESTA (en utilisant l'approximation locale de la fonctionnelle densité avec correction de l'erreur due à la superposition des bases). Ceci provient du fait que ces méthodes ont traditionnellement du mal à reproduire précisément l'interaction de dispersion entre des systèmes séparés. Notant toutefois que certains de ces auteurs ont également publié une étude systématique de l'adsorption d'une molécule de benzène sur un grand nombre de nanotubes [247]).

Ce n'est que très récemment qu'une variante de la méthode de la théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps (TD-DFT) a pu intégrer de façon cohérente ces interactions de van der Waals [248]et permettre d'obtenir un accord raisonnable avec les données expérimentales [249] pour l'adsorption du benzène et du naphtalène à la surface du graphite (modélisé par une feuille de graphène infinie) [250]. Notons en passant que ces auteurs évaluent à environ 3% l'influence d'un deuxième feuillet [250]. C'est pourquoi, nous n'avons nous aussi considéré que l'adsorption sur un feuillet de graphène, tout en comparant nos résultats à des résultats expérimentaux concernant l'adsorption sur le graphite. Le tableau ci-dessous montrent que nos calculs utilisant le potentiel AIREBO sont en bon accord avec les données expérimentales de chaleurs isostériques d'adsorption et d'énergies d'activation de la cinétique de désorption (Tab. 6.1).

6.3.2 Adsorption de petites molécules sur des NTs (6,6) et (10,0)

Nous avons également calculé l'énergie d'adsorption du naphtalène et de l'anthracène sur la surface d'un tube (6,6) ainsi que sur celle d'un tube (10,0), dans le but de comparer avec les résultats *ab initio* de Lu *et al.* [256]. Dans les deux cas l'adsorption sur le tube (6,6) est favorisée par rapport à celle sur le tube (10,0). On voit ici l'effet du π-π stacking qui dans le cas du (6,6) favorise l'adsorption le long de l'axe du tube donc avec le meilleur recouvrement possible entre la molécule plane et le tube. Par contre, dans le cas du tube (10,0), la molécule se place en biais par rapport à l'axe du tube. On voit aussi, tant dans le cas de l'adsorption sur du graphite que dans celle sur les tubes (6,6) et (10,0), que les résultats de nos calculs sont quasi-proportionnels au nombre d'atomes de carbone de la molécule, ce qui est physiquement assez satisfaisant et n'est

PAH	*Ab-initio* (*a*)	Expérience (*b*)	Expérience (*c*)	Ce travail
Benzène	0,495	0,500 ± 0,080	0,424 ± 0,003 (*d*)	0,440
			0,426 ± 0,002 (*d*)	
			0,432 ± 0,002 (*d*)	
			0,408 (*e*)	
Naphthalène	0,763	0,800 ± 0,100	0,694 (*e*)	0,686
		0,900 ± 0,070	0,694 ± 0,010 (*g*)	
Anthracène			1,001 (*e*)	0,935
			0,964 ± 0,10 (*f*)	

Table 6.1 – *Comparaison d'énergies d'adsorption en eV du benzène, du naphtalène et de l'anthracène sur un feuillet de graphène. a : [250], b : [249], c : [251], d : [252], e : [253], f [254], g : [255]*

PAH / CNT	E_{ad}	E_{ad} ([256])	d_{ad}	d_{ad} ([256])
Naphthalène / (6,6)	-0,482	-0.25	0,331	0,314
Naphthalène / (10,0)	-0,475	-0.14	0,325	0,314
Anthracène / (6,6)	-0,650	-0.29	0,331	0,310
Anthracène / (10,0)	-0,643	-0.20	0,335	0,319

Table 6.2 – *Comparaison entre nos résultats et ceux de Lu et al. [256] pour les énergies d'adsorption (en eV) et les hauteurs d'adsorption (définies comme étant la plus petite distance inter-atomique (en nm) entre atomes de la molécule et atomes du CNT), du naphtalène et de l'anthracène sur deux CNTs (de longueur $L = 17$ nm) un (6,6) et un (10,0)*

pas le cas pour les résultats de la Ref.[256]. De plus on note bien, pour une molécule donnée, que les énergies d'adsorption sont plus importantes sur le graphite que sur les tubes ce qui est normal puisque ici c'est le nombre de carbone de l'adsorbant, en interaction avec la molécule, qui augmente. On trouve de plus dans nos calculs une distance d'adsorption plus proche de la distance inter-plans dans le graphite que pour les calculs *ab initio* de Lu *et al.* [256]. Enfin, la géométrie d'adsorption trouvée dans nos calculs semble très raisonnable puisqu'elle suit la chiralité du tube en minimisant la flexion de la molécule nécessaire pour favoriser le contact, dans le cas d'une adsorption avec l'axe de la molécule perpendiculaire au tube.

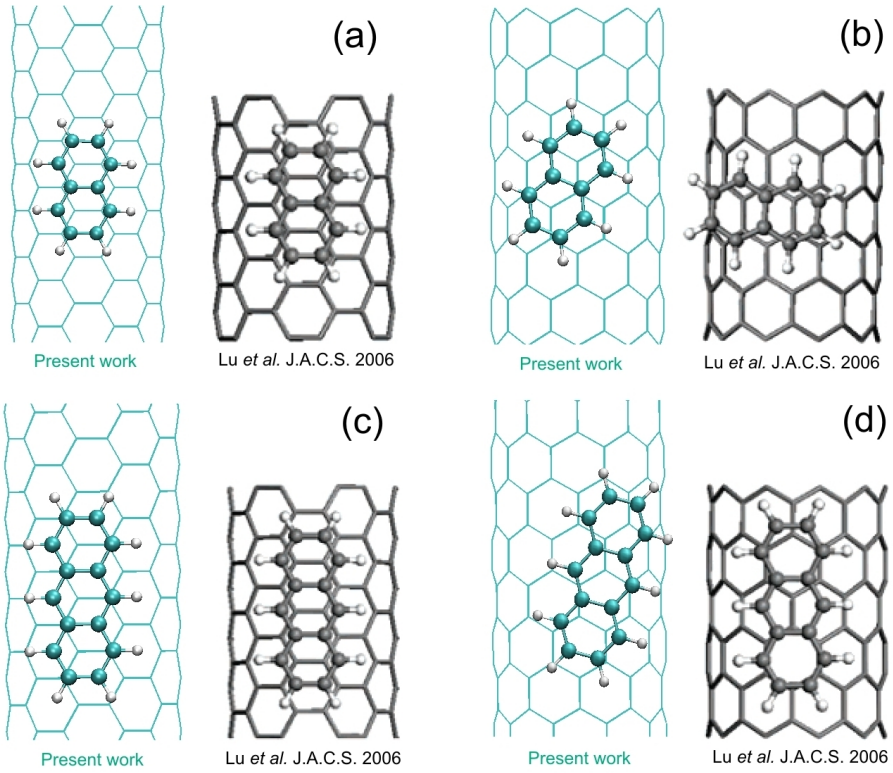


Figure 6.3 – *Positions d'adsorption du naphtalène ((a) et (b)) et de l'anthracène ((c) et (d)) sur deux CNTs (6, 6) ((a) et (c)) et (10, 0) ((b) et (d)). A gauche, notre résultat, à droite, celui de Lu et al. [256].*

6.3.3 Adsorption des molécules pentacénique et quaterrrylénique

Fort de ces bons résultats, nous pouvons maintenant considérer l'adsorption des molécules utilisées par le groupe de Strasbourg sur 19 nanotubes possédant un diamètre situé dans l'intervalle de diamètres initial des SWCNTs des échantillons avant sélection. Dans tous les cas, les structures les plus stables obtenues dans la première étape d'optimisation de la géométrie du système à 0K, correspondent aux configurations pour lesquelles le π-π-stacking est optimisée de la même manière que pour les études précédentes (Figure 6.4).

Dans les simulations de dynamique moléculaire à $T = 290$K, les molécules adsorbées se désorbent parfois au cours de la simulation, mais globalement la tendance ci-dessus est conservée. On observe parfois aussi un mouvement hélicoïdal de la molécule chirale en forme de pince autour d'un SWCNT chiral, avec un pas d'hélice correspondant à la période du tube. (Figure 6.5).

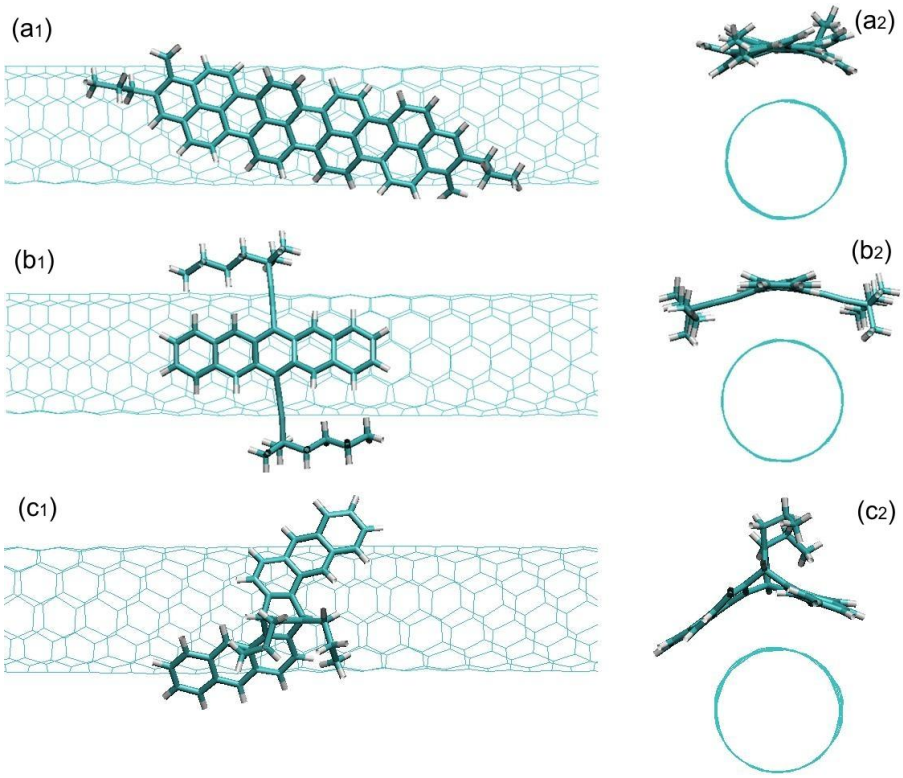


Figure 6.4 – *Positions d'adsorption, obtenues par minimisation de l'énergie potentielle du système, des molécules quaterrylénique (a), pentacénique (b) et chirale (c) sur la surface d'un SWCNT (6,5). Vues de dessus à gauche et vue de côté à droite.*

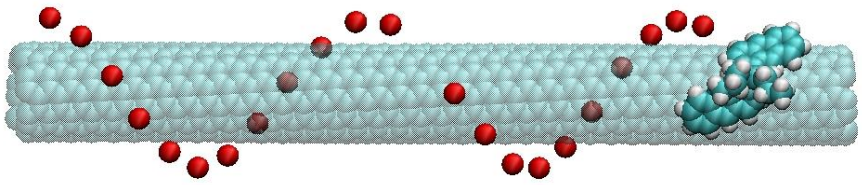


Figure 6.5 – *Représentation de la de trajectoire du centre de masse (figuré par les sphères rouges) de la molécule chirale, lors de son adsorption sur la surface d'un SWCNT (6,5).*

Les énergies d'adsorption obtenues lors de cette minimisation (cercles pleins sur les figures 6.6 et 6.7) sont d'autant plus négatives que le rayon des tubes augmente, ce qui est cohérent puisque l'on se rapproche du cas le plus favorable pour le corps aromatique de la molécule qui est celui de l'adsorption sur la surface plane d'une feuille de graphène (optimisation du π-π-stacking, c'est-à-dire des interactions entre car-

bones de type van der Waals qui, du fait de leur décroissance rapide avec la distance, favorisent les interactions avec des atomes proches). Notons que la même conclusion a été trouvée, avec un champ de force de type MM3 et des molécules aromatiques un peu différentes, par Nish *et al.* [241].

On retrouve la même tendance globale pour les points correspondants aux résultats de dynamique moléculaire à 290K (cercles vides sur les figures 6.6 et 6.7), mais avec une plus grande dispersion et des valeurs absolues globalement plus faibles du fait de l'agitation thermique.

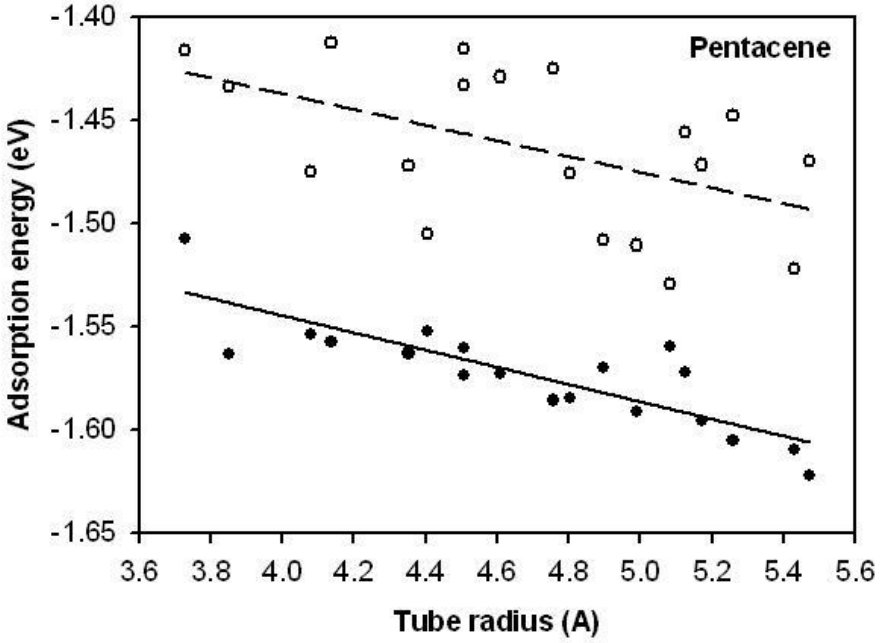


Figure 6.6 – *Energie d'adsorption de la molécule à corps pentacène sur 19 SWCNTs différents. Cercles pleins : résultats de l'optimisation des énergies potentielles (0K) ; cercles vides : résultats de dynamique moléculaire à $T = 290$ K. Les droites de lissages sont là pour guider les yeux.*

Les résultats expérimentaux de photoluminescence (Figures 6.8 (a) et (b)) montrent que ce sont essentiellement les nanotubes (8,7) et surtout (8,6) qui ont été sélectionnés par la molécule pentacénique. La comparaison entre les Figure 6.8 (a) et (c) montre que le traitement par la molécule quaterrylénique a permis une sélectivité différente avec une diminution relative des SWCNTs ((7,6), (8,6), (8,7), (9,7)) et une augmentation de l'abondance relative des SWCNTs de faible helicité ((9,4), (8,3), (10,2),

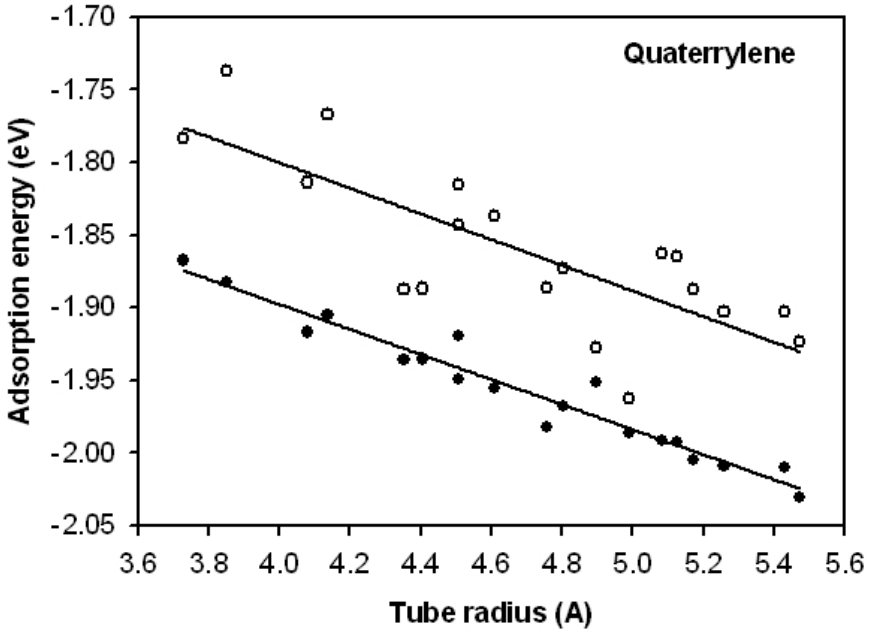


Figure 6.7 – *Energie d'adsorption de la molécule à corps quaterrylène sur* 19 *SWCNTs différents. Cercles pleins : résultats de l'optimisation des énergies potentielles (0K) ; cercles vides : résultats de dynamique moléculaire à* $T = 290$ *K. Les droites de lissages sont là pour guider les yeux.*

(12,1)). La comparaison entre nos résultats théoriques et ces cartes n'est pas encore concluante, puisque les variations enregistrées à 290 K ne semblent malheureusement corrélées qu'avec le rayon des tubes et pas vraiment avec la chiralité. On peut noter que c'était également le cas dans les références [241].

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour essayer de comprendre les différences trouvées entre les données expérimentales et les résultats théoriques.

- Expérimentalement, les nanotubes et les surfactants sont en solution aqueuse. Or nous ne faisons pas intervenir de molécules d'eau dans ces simulations.
- Nous n'avons pas non plus pris en compte d'éventuels effets coopératifs entre plusieurs molécules d'adsorbats, puisque nous n'avons considéré qu'une seule molécule d'adsorbat dans nos simulations.
- Les chaînes latérales des molécules étudiées ont été simplifiées, car on peut penser qu'elles servent surtout à la solubilisation et n'interviennent pas vraiment

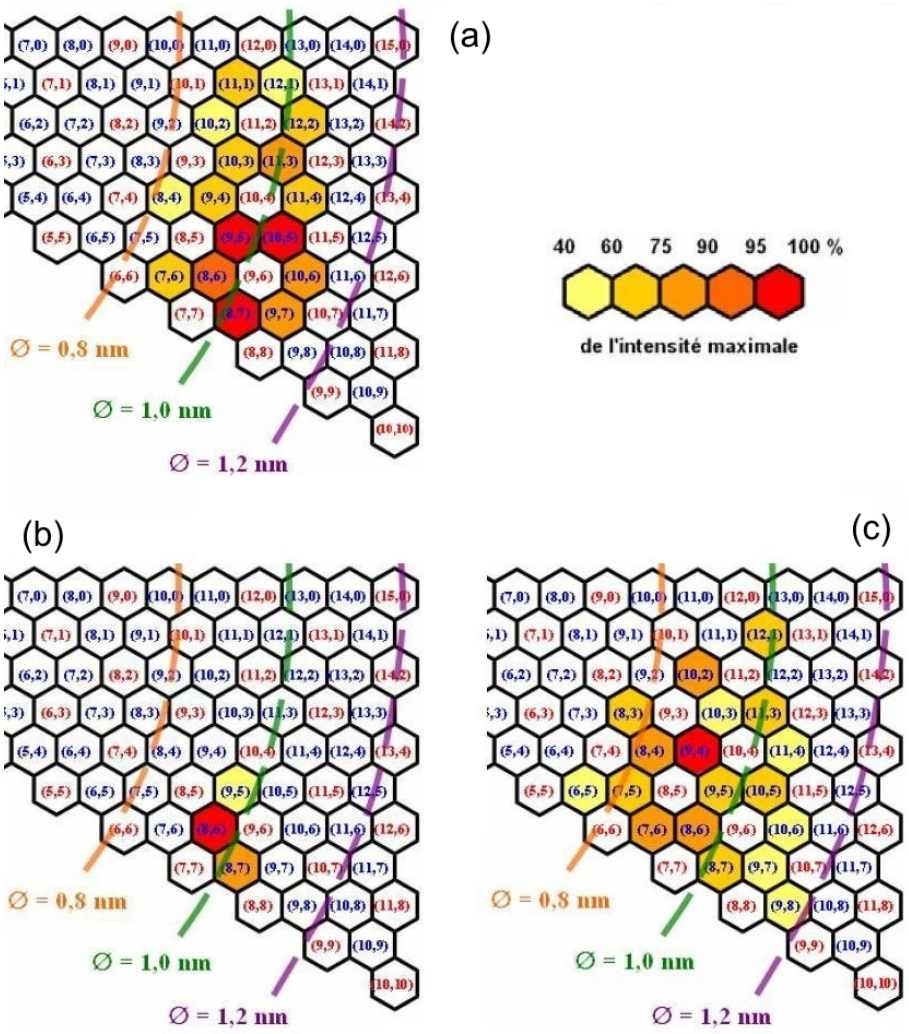


Figure 6.8 – *Cartes d'intensités expérimentales de photoluminescence en fonction des indices des tubes concernées dans le repère de Hamada (a) avant sélection, (b) après sélection par la molécule pentacénique et (c) après sélection par la molécule quaterrylenique (D'après la thèse de Renaud Marquis, Strasbourg (2007))*

dans l'adsorption. Néanmoins, elles pourraient porter des dipôles permanents qui compte tenu de la très grande polarisabilité des nanotubes pourraient avoir un effet non négligeable.

- Lorsque des molécules se désorbaient en cours de simulation nous arrêtions la simulation et en recommencions une autre sans considérer les résultats de la

précédente. Ceci peut avoir un effet statistique non négligeable.

- L'interprétation est compliquée par le fait que les nanotubes métalliques ne donnent pas de signal en photoluminescence. De plus, le rendement quantique de photoluminescence des tubes semi-conducteurs diminue lorsque l'hélicité diminue. Certains types de tubes étaient donc en limite de détection, avec des erreurs relatives assez importantes.

6.3.4 Adsorption d'une des molécules chirales

Nous avons également calculé les énergies d'adsorption à 290 K de l'un des énantiomères de la molécule chirale, sur la surface de 13 SWCNTs. Les résultats sont rassemblés dans la table 6.3.

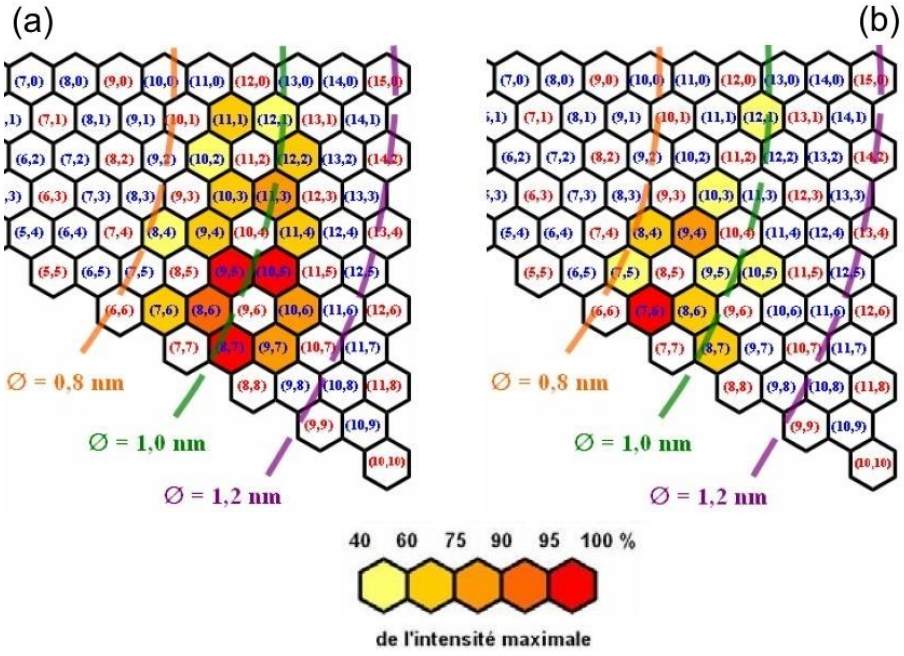


Figure 6.9 – *Cartes d'intensités expérimentales de photoluminescence en fonction des indices des tubes concernées dans le repère de Hamada (a) avant et (b) après séparation sélective par la molécule chirale. (D'après la thèse de Renaud Marquis, Strasbourg (2007))*

Les résultats expérimentaux de photoluminescence sont quant à eux synthétisés sur la Figure 6.9. En comparant les deux cartes de cette figure, on peut voir que les SWCNTs de petits diamètres (moins de 1 nm) et de forte hélicité ont été sélectionnés. Ces résultats sont confirmés dans nos résultats de calcul (*cf.* Tab. 6.3). La géométrie

n	m	Energie	n	m	Energie
7	6	-4,031	8	3	-1,208
9	4	-2,568	11	4	-3,139
8	6	-4,001	12	2	-1,579
8	7	-5,501	6	5	-1,203
10	3	-2,141	11	3	-1,274
12	1	-4,798	10	5	-4,287
11	1	-2,560			

Table 6.3 – *Energie d'adsorption (en eV) de la molécule chirale sur différents SWCNTs de longueur infinie.*

de la molécule chirale pourrait expliquer ce résultat. En effet, les deux anthracènes qui la composent sont inclinés et forment les bras d'une pince dans laquelle les SWCNTs de plus petits diamètres rentreraient plus facilement que des SWCNTs plus gros. La sélection selon l'angle d'hélicité est moins évidente du fait du problème concernant le rendement quantique des tubes de faible hélicité. Tous les angles sont effectivement représentés. Cependant, on peut voir qu'il y a une corrélation assez satisfaisante entre les tubes qui ont l'énergie d'adsorption la plus négative dans nos calculs et ceux qui semblent avantagés sur les cartes de photoluminescence.

6.4 Conclusion

Nous avons donc simulé l'adsorption de plusieurs molécules organiques comportant plusieurs cycles benzéniques, sur la surface de différents SWCNTs par dynamique moléculaire à 290 K après minimisation de l'énergie à 0 K. Nos résultats pour l'adsorption sur le graphite sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux de molécules simples sur des tubes (6,6) et (10,0) suivent les tendances générales obtenus dans les calculs *ab initio* de Lu *et al.*, tout en donnant parfois des résultats particuliers qui nous semblent physiquement plus satisfaisants. Le but de cette étude était toutefois, *in fine* de comprendre le mécanisme de la sélectivité des molécules utilisées par le groupe de Strasbourg, pour sélectionner certaines classes de SWCNTs. Nos résultats actuels, comportant plusieurs approximations, ne semblent pas encore permettre d'expliquer la sélectivité en chiralité des molécules pentacéniques ou quaterryléniques, mais semblent par contre en assez bon accord avec les résultats obtenus pour la molécule chirale.

Chapitre 7

Conclusions et Perspectives

Dans la première partie de cette thèse, nous avons montré comment des simulations de dynamique moléculaire classique utilisant le potentiel AIREBO permettent de retrouver les résultats déjà publiés sur les valeurs de modules d'Young dans le domaine des faibles déformations, mais aussi d'apporter de nouveaux résultats dans le domaine des grandes déformations. Nous avons en particulier montré que, dans ce domaine, le module d'Young effectif défini par le rapport de la contrainte à la déformation diminue de façon initialement non linéaire puis quasiment linéaire pour des déformations comprises entre 5% et 15%, pour recommencer à varier de façon non linéaire à l'approche de la fracture. Nous avons également pu constater que la pente du taux de variation de ce module effectif en fonction de la déformation dépend nettement plus de la chiralité que du diamètre du tube, avec une diminution du module d'Young d'autant plus rapide que la chiralité est faible, ce qui fait que les courbes se rapprochent aux grandes déformations. Nous avons ensuite utilisé la même méthode pour étudier les limites de déformation en torsion de quelques CNTs. Nous avons pu observer que l'on peut d'autant plus tordre un tube que son diamètre est petit (mais que l'effet de la chiralité n'est pas simple). Ceci implique que bien que l'énergie stockée par atome augmente moins vite pour les petits tubes que pour les grands, la limite de l'énergie stockable par atome est quand même d'autant plus grande que le diamètre est petit. Pour prolonger ces études, il serait d'ailleurs intéressant d'étudier la puissance développable par un tube tordu ou fléchi lorsqu'il serait libéré de sa contrainte.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la répartition de charges électriques nettes sur des CNTs déposés sur une surface de SiO_2. Notre modèle utilise des charges et des dipôles localisés sur chaque atome, calculés de façon autocohérente avec des propagateurs du vide régularisés par convolution avec une gaussienne. La présence de la surface a été prise en compte par l'intermédiaire de propagateurs de surface. Nos résultats sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de M. Zdrojeck et T. Mélin, obtenus avec un EFM. En particulier, on retrouve bien non seulement qualitativement mais aussi quantitativement, l'effet de concentration des charges aux extrémités des tubes. Par comparaison avec la même situation dans le vide nous avons pu étudier l'effet de la présence de la surface qui se comprend bien grâce au

modèle classique des charges images. Nos résultats semblent également montrer que l'importance de la concentration de la charge en bouts de tube dépendrait de façon non négligeable de la structure de ces extrémités pour des tubes très courts (< 100 nm), mais n'aurait qu'un effet très faible pour des tubes de plusieurs micromètres de long. Dans des MWCNTs infinis à base de tubes (n,n), nous observons que dès la deuxième paroi en partant de l'extérieur, l'effet d'un champ extérieur sur la répartition de charges excédentaires sur cette paroi est faible et devient complètement négligeable pour la troisième paroi : la distribution des charges sur un tube interne du MWCNT est plus uniforme que dans le cas du même tube isolé, à cause de l'effet d'écrantage. Dans les fagots de tubes les charges se répartissent plutôt sur l'extérieur des fagots avec un effet d'augmentation (très légère) de la distance entre tubes qui attendrait 1% pour une charge moyenne d'environ $0,007$ charge électronique, à la limité de tube de longueur infinie, ce qui peut être intéressant pour ouvrir des sites d'adsorption entre les tubes. Notons aussi que la polarisabilité longitudinale moyenne par atome diminue lorsque le nombre de tubes dans le fagot augmente à cause d'effets de dépolarisation d'un tube sur un autre.

Dans la troisième partie, nous avons étudié la déformation de CNTs dans des champs électriques de direction et d'intensité variables. Du fait de leur plus grande polarisabilité axiale effective, les tubes métalliques sont plus beaucoup plus faciles à courber que les tubes semi-conducteurs. Les courbes montrant l'orientation relative entre le tube et la direction du champ imposé en fonction de l'intensité de ce champ sont paraboliques pour les petites valeurs de champ (en accord avec les résultats expérimentaux de Poncharal *et al.*) et augmentent d'autant plus rapidement que le champ initial est dans la direction du tube (donc induit un dipôle effectif global fort du fait de la différence entre polarisabilité axiale et transverse des tubes). Par contre le comportement à champs élevés à l'approche de l'alignement complet entre tube et champ extérieur n'est pas simple à interpréter. En effet, tout ceci est une affaire de compromis entre les forces d'alignement du tube sur le champ qui augmentent lorsque la polarisabilité du tube augmente et les forces de rappel mécaniques dépendant des caractéristiques élastiques du tube. Ainsi, les tubes métalliques sont d'autant plus faciles à aligner qu'ils sont longs car leur polarisabilité augmente de façon non linéaire avec leur longueur. Par contre, ils sont d'autant plus difficiles à aligner que leur diamètre est grand. En ce qui concerne les tubes semi-conducteurs, le sinus de l'angle de déflection dépend de façon affine de rapport d'aspect L/R pour des champs pas trop grands. Les MWCNTs métalliques sont quant à eux plus difficiles à orienter que les SWCNTs. Lorsque l'on augmente le nombre de parois, tant les forces élastiques de rappel augmente que la polarisabilité totale donc les forces électrostatiques, mais apparemment le premier effet l'emporte sur le deuxième. Enfin, nous avons également

trouvé que l'effet d'électrostriction des CNTs métalliques est proportionnel au carré de l'intensité des champs (au moins pour des champs d'intensité inférieure à ce qui conduirait probablement à une émission d'électrons), mais reste très faible : $0,08\%$ à 1 V/nm pour un tube (5,5) de $13,6$ nm.

Dans cette thèse, nous avons donc constaté que les propriétés électromécaniques de CNTs dépendent parfois assez fortement de leurs paramètres géométriques (longueur, rayon, chiralité, nombre de parois...), avec néanmoins une influence assez souvent faible de la chiralité tant que l'on reste soit avec des semi-conducteurs, soit avec des métalliques. Il n'est donc pas aisé de séparer des tubes de chiralité différente à l'aide de propriétés physiques. Par contre, l'adsorption sélective de molécules surfactantes possédant des cycles benzéniques orientés de façon différente par rapport à l'axe de la molécule pourrait se révéler très utile dans ce domaine. Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons démontré que des simulations de dynamique moléculaire utilisant le potentiel AIREBO permettent bien de retrouver les valeurs expérimentales d'énergie d'adsorption du benzène de l'anthracène et de phénanthrène sur le graphite contrairement aux simulations *ab initio* standards handicapées par les problèmes classiques de ce genre de méthode pour décrire les interactions de dispersion entre molécules étendues. Des progrès ont néanmoins été faits récemment dans ce domaine. En ce qui concerne l'adsorption sur des tubes nous trouvons une tendance globale à l'amélioration de l'adsorption lorsque la courbure du tube diminue, en accord avec le fait que la partie plane et aromatique de la molécule surfactante a alors de moins en moins besoin de se déformer pour optimiser ses interactions avec plus d'atomes de carbone du nanotube). A 290 K, les simulations montrent une assez grande variabilité dans les énergies d'adsorption mais qu'il n'est pas simple de corréler avec la chiralité des tubes.

Tous ces résultats montrent l'intérêt des méthodes employées (à base de potentiel AIREBO et de modèle charge-dipôle). Néanmoins le problème de la faible longueur des nanotubes pouvant être simulés, par rapport aux longueurs des tubes utilisés dans les expériences, se pose toujours. Le recours à des simulations avec des conditions aux limites périodiques n'est pas toujours possible. De plus, même si des modèles plus ou moins inspirés de la physique des milieux continus ont pu être parfois utilisés avec succès en élasticité ou en électrostatique, il n'existe toujours pas de consensus sur la valeur à adopter pour l'épaisseur de la paroi des SWCNTs. Leur utilisation conjointe est également compliquée par le fait qu'un champ électrique (ou magnétique) extérieur va créer des dipôles induits sur chaque atome, qui a leur tour créeront une densité volumique de moment non nulle (et non continue) qui rend le tenseur des contraintes non symétriques. Ceci empêche l'utilisation de tous les résultats classiques de l'élasticité obtenus pour un tenseur des contraintes symétriques. Il reste donc des

progrès à faire dans ce domaine.

Dans nos simulations sur la déflexion de nanotubes par un champ électrostatique extérieur, nous avons toujours considéré des tubes dans le vide, dans un champ uniforme. Or notre méthode permet d'avoir un champ extérieur totalement inhomogène. Il serait donc possible d'utiliser des codes de type éléments finis pour calculer le champ créé par un agencement d'électrodes réalistes d'une part et prendre en compte l'effet du support du tube dans la dissipation de l'énergie mécanique du tube d'autre part. Pour ce dernier type d'étude il sera néanmoins nécessaire de faire des simulations à température finie. Le problème est alors que même si la vitesse de calcul des forces électrostatiques induites à été bien améliorée par notre expression analytique, ce calcul reste très long. Il serait donc souhaitable d'arriver à trouver une paramétrisation de ces forces avant de les intégrer dans un code de dynamique moléculaire. Notons aussi que le couplage avec des codes de type éléments finis pourraient probablement nous permettre d'envisager de simuler des NEMS plus réalistes (accéléromètres, capteurs de pression...)

D'autre part, un couplage avec une méthode nous permettant de calculer la conductivité de tubes déformés nous permettrait d'envisager de décrire non seulement des systèmes de type interrupteur, mais aussi des systèmes pouvant servir de capteur. Ainsi, il est par exemple déjà connu que des nanotubes peuvent avoir la flexibilité adéquate pour servir de nanobalance et que leurs propriétés de conduction sont également suffisamment sensibles à l'adsorption de molécules pour pouvoir servir de capteurs de gaz très sensibles. Il serait intéressant de voir si ces deux effets ne se conjugueraient pas sur des tubes suspendus entre deux électrodes.

En ce qui concerne l'adsorption de surfactants sur des nanotubes pour les sélectionner, il serait bon d'améliorer notre code pour bénéficier de la récente paramétrisation des potentiels REBO [257] puis AIREBO [258] pour des molécules contenant de l'oxygène. Ceci nous permettrait de moins simplifier les chaînes latérales et surtout de pouvoir traiter de façon cohérente les interactions avec les molécules d'eau de la solution. Il resterait toutefois le problème des interactions avec les atomes d'azote qui pourraient nécessiter le recours à d'autres potentiels comme ceux de GROMACS ou d'AMBER pour lesquels il existe une compétence au laboratoire. Notons d'ailleurs qu'une autre équipe du laboratoire a récemment démontré que si l'on pouvait obtenir des nanotubes de chiralité définie, il serait possible de sélectionner en retour des molécules biologiques chirales [259, 260]. Cette interaction avec des molécules biologiques nécessitent de bien pouvoir décrire un milieu aqueux avec éventuellement des ions en solution. Ceci pourrait aussi trouver une application dans le cadre des études sur les muscles artificiels à base de nanotubes.

Pour finir, notons que même s'il serait toujours possible de rendre plus systéma-

tique les études précédentes, en fonction de la longueur, du rayon ou de l'hélicité des tubes (pour l'électrostriction ou le "gonflement" des fagots par exemple), la "mode" voudrait que l'on duplique plutôt certaines de nos études sur le graphène...

Publié dans : Z. Wang *et al.* Comput. Mater. Sci., *soumis* (2008)

Annexe A

Interatomic forces calculations using AIREBO potential

The reactive empirical bond-order (REBO) potential of Brenner [33] is a convenient tool to calculate the potential energy of covalent bonds in hydrocarbon systems. It introduces additional terms to describe radicals and conjugated bonds, in the earlier work of Abel and Tersoff. It has been widely used in recent studies on the mechanical and thermal properties of CNTs [35, 36]. In 2000, Stuart *et al.* [30] published the description of a new potential form including improvements to the original REBO function later described in details by Brenner *et al.* [177] with two new terms for long-range interactions and single bond torsion energies. These new terms were parameterized to be fully consistent with the other terms and avoid double-counting of some energies in situations where bonds are about to be formed or broken. Since these improvements are clearly critical for our application, we calculate the gradient AIREBO potential in order to obtain the interatomic force for our MD simulation. It can be written as follows :

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}_i) = -\nabla_i U^p = -\frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} \left[\begin{array}{l} \nabla_i V^R(r_{ij}) - \nabla_i b_{ij} V^A(r_{ij}) - \nabla_i V^A(r_{ij}) b_{ij} + \\ \nabla_i V_{ij}^{L-J}(r_{ij}) + \sum\limits_{k\neq i,j} \sum\limits_{\ell\neq i,j,k} \nabla_i V_{kij\ell}^{tor} \end{array} \right] \tag{A.1}$$

where ∇_i stands for the gradient at the position of atom i, in follows we write it as ∇ for short. It is relatively simple to calculate $\nabla_i V^R$, $\nabla_i V^A$, $\nabla_i V_{ij}^{L-J}$ and $\nabla_i V_{kij\ell}^{tor}$. Hence we present here the formulation for $\nabla_i b_{ij}$. It can be written as :

$$\nabla b_{ij} = \frac{1}{2}\left(\nabla b_{ij}^{\sigma-\pi} + \nabla b_{ji}^{\sigma-\pi} + \nabla b_{ji}^{RC} + \nabla b_{ji}^{DH}\right) \tag{A.2}$$

The first term of the bond-order function $b_{ij}^{\sigma-\pi}$ depends on the local coordination and the bond angles. Its gradient can be written as follows.

$$\begin{aligned}\nabla b_{ij}^{\sigma-\pi} &= \frac{-(b_{ij}^{\sigma-\pi})^3}{2}[\sum_{n=0}^{5} a_n(\cos(\theta_{pij}))^n \cdot exp(\lambda_{pij})\nabla f_{ip}^c \\ &+ \sum_{n=0}^{5} a_n(\cos(\theta_{qij}))^n \cdot exp(\lambda_{qij})\nabla f_{iq}^c \\ &+ \sum_{n=0}^{5} n a_n(\cos(\theta_{pij}))^{n-1} \cdot exp(\lambda_{pij}) f_{ip}^c \nabla\cos(\theta_{pij}) \\ &+ \sum_{n=0}^{5} n a_n(\cos(\theta_{qij}))^{n-1} \cdot exp(\lambda_{qij}) f_{iq}^c \nabla\cos(\theta_{qij}) + \nabla P_{ij}]\end{aligned} \tag{A.3}$$

where θ_{ijk} is defined as the angle between the vectors $\boldsymbol{r}_{ij}$ and $\boldsymbol{r}_{ik}$. P_{ij} and $G(\cos\theta_{ijk})$ are cubic and fifth order polynomial splines, respectively.

$$\nabla\cos(\theta_{pij}) = \frac{\nabla(\boldsymbol{r}_{ip}\cdot\boldsymbol{r}_{ij})}{r_{ip}r_{ij}} - \nabla r_{ip}\frac{\boldsymbol{r}_{ip}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ip}^2 r_{ij}} - \nabla r_{ij}\frac{\boldsymbol{r}_{ip}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}^2 r_{ip}} \tag{A.4}$$

The switching function f^c (so-called bond-weight term $w_{ij}(r_{ij})$ in Ref. [30]) restricts the pair interaction to the 1st and the 2nd nearest neighbors, its gradient can be written as follows.

$$\nabla f_{ij}^c = \begin{cases} 0 & \text{if } r_{ij} < D_{ij}^{min} \\ -\sin\left(\frac{\pi(r_{ij}-D_{ij}^{min})}{D_{ij}^{max}-D_{ij}^{min}}\right)\frac{\pi}{2(D_{ij}^{max}-D_{ij}^{min})}\nabla r_{ij} & \text{if } D_{ij}^{min} < r_{ij} < D_{ij}^{max} \\ 0 & \text{if } r_{ij} > D_{ij}^{max} \end{cases} \tag{A.5}$$

where D_{ij}^{max} and D_{ij}^{min} are the cut-off radii between atom i and atom j. We take $D_{ij}^{max} = 0.2$nm and $D_{ij}^{min} = 0.17$nm.

The second term of the gradient of b_{ji}^{RC} can be calculated as :

$$\nabla b_{ji}^{RC} = \nabla F_{ij} \tag{A.6}$$

where F is a tricubic spline, which depends on f^c.

The gradient of the dihedral-angle term b_{ji}^{DH} can be written as follows.

$$\begin{aligned}
\nabla b_{ij}^{DH} = \nabla T_{ij} & \left[\sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j,k)} (1-\cos^2(\Theta_{ijkl}) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{jl}) \right] + \\
T_{ij} & \left\{ \sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j,k)} \left[\nabla(1-\cos^2(\Theta_{ijkl})) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{jl} \right] \right\} + \\
T_{ij} & \left\{ \sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j,k)} \left[(1-\cos^2(\Theta_{ijkl})) f_{ik}^c(r_{ik}) \nabla f_{jl}^c(r_{jl} \right] \right\} + \\
T_{ij} & \left\{ \sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j,k)} \left[(1-\cos^2(\Theta_{ijkl})) f_{jl}^c(r_{jl}) \nabla f_{ik}^c(r_{ik} \right] \right\}
\end{aligned} \tag{A.7}$$

where T is a tricubic spline and Θ_{pijk} is the dihedral angle (see Figure A.1) around a double bond.

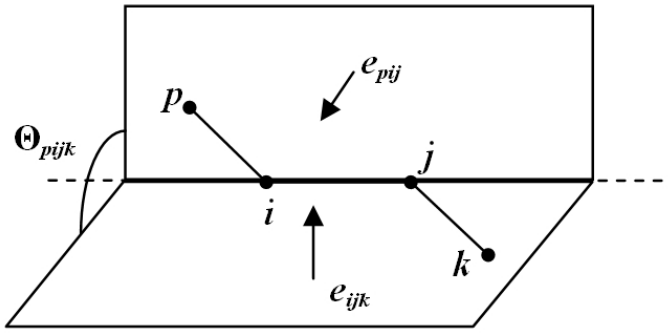


Figure A.1 – *Example of dihedral angle.*

$$\cos\Theta_{pijk} = e_{pij} \cdot e_{ijk} = \left(\frac{\boldsymbol{r}_{ik} \cdot \boldsymbol{r}_{ip}}{r_{ik} r_{ip}} + \cos(\theta_{pij}) \cos(\theta_{ijk}) \right) \frac{-1}{\sin(\theta_{pij}) \sin(\theta_{ijk})} \tag{A.8}$$

Hence its gradient can be written as :

$$\begin{aligned}
\nabla \cos\Theta_{pijk} = & \left[\nabla \left(\tfrac{\boldsymbol{r}_{ik} \cdot \boldsymbol{r}_{ip}}{r_{ik} r_{ip}} \right) + \nabla \cos(\theta_{pij}) \cos(\theta_{ijk}) + \cos(\theta_{pij}) \nabla \cos(\theta_{ijk}) \right] \times \\
& \tfrac{-1}{\sin(\theta_{pij}) \sin(\theta_{ijk})} + \cos\Theta_{pijk} \left[\tfrac{\cos(\theta_{ijk})}{\sin(\theta_{ijk})^2} \nabla \cos(\theta_{ijk}) + \tfrac{\cos(\theta_{pij})}{\sin(\theta_{pij})^2} \nabla \cos(\theta_{pij}) \right]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Note that details about spline calculations and corresponding parameters can be found in the appendix of Ref. [30]

Bibliographie

[1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag, 2000.

[2] C.-H. Ke and H.D. Espinosa. *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, chapter 121. American Scientific, CA, 2006.

[3] M.P. Anantram and F. Leonard. Physics of carbon nanotube electronic devices. *Rep. Prog. Phys.*, 69 :507, 2006.

[4] A. Srivastava, A.K. Srivastava, and O.N. Srivastava. Curious aligned growth of carbon nanotubes under applied electric field. *Carbon*, 39 :201, 2001.

[5] E. Joselevich and C. M. Lieber. Vectorial growth of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 2 :1137, 2002.

[6] J. Li, Q. Zhang, D. Yang, and J. Tian. Fabrication of carbon nanotube field effect transistors by AC dielectrophoresis method. *Carbon*, 42 :2263, 2004.

[7] R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Lohneysen, and M. M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301 :344, 2003.

[8] T. Hertel, R. Martel, and P. Avouris. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 102 :910, 1998.

[9] J. Applequist, J.R. Carl, and K.-K. Fung. An atom dipole interaction model for molecular polarizability. application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.*, 94 :2952, 1972.

[10] L. Silberstein. Molecular refractivity and atomic interaction. *Phil. Mag.*, 33 :92, 1917.

[11] L. Silberstein. Dispersion and the size of molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen. *Phil. Mag.*, 33 :215, 1917.

[12] L. Silberstein. Molecular refractivity and atomic interaction II. *Phil. Mag.*, 33 :521, 1917.

[13] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *Ap. J.*, 186 :705, 1973.

[14] M.A. Yurkin and A.G. Hoekstra. The discrete dipole approximation : An overview and recent developments. *JQSRT*, 106 :558, 2007.

[15] Mark L. Olson and Kenneth R. Sundberg. An atom monopole-dipole interaction model with charge transfer for the treatment of polarizabilities of π-bonded molecules. *J. Chem. Phys.*, 69 :5400, 1978.

[16] A. Mayer. Polarization of metallic carbon nanotubes from a model that includes both net charges and dipoles. *Phys. Rev. B*, 71 :235333, 2005.

[17] A. Mayer and Ph. Lambin. Calculation of the electrostatic forces that act on carbon nanotubes placed in the vicinity of metallic protrusions. *Nanotechnology*, 16 :2685, 2005.

[18] A. Mayer, Ph. Lambin, and R. Langlet. Charge-dipole model to compute the polarization of fullerenes. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :063117, 2006.

[19] A. Mayer. Formulation in terms of normalized propagators of a charge-dipole model enabling the calculation of the polarization properties of fullerenes and carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75 :045407, 2007.

[20] A. Mayer and P.-O. Åstrand. A charge-dipole model for the static polarizability of nanostructures including aliphatic, olephinic, and aromatic systems. *J. Phys. Chem. A*, 112 :1277, 2008.

[21] J. Applequist. An atom dipole interaction model for molecular optical properties. *Acc. Chem. Res.*, 10 :79, 1977.

[22] L. Jensen, O.H. Schmidt, K.V. Mikkelsen, and P.-O. Åstrand. Static and frequency-dependent polarizability tensors for carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 104 :10462, 2000.

[23] F. Torrens. Molecular polarizability of Sc and C (fullerene and graphite) clusters. *Molecules*, 6 :496, 2001.

[24] F. Torrens. Effect of type, size and deformation on the polarizability of carbon nanotubes from atomic increments. *Nanotechnology*, 15 :S259, 2004.

[25] L. Jensen, P.-O. Åstrand, and K.V. Mikkelsen. The static polarizability and second hyperpolarizability of fullerenes and carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. A*, 108 :8795, 2004.

[26] A. Mayer. A monopole-dipole model to compute the polarization of metallic carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :153110, 2005.

[27] R. Langlet, M. Arab, F. Picaud, M. Devel, and C. Girardet. Influence of molecular adsorption on the dielectric properties of a single wall nanotube : A model sensor. *J. Chem. Phys.*, 121 :9655, 2004.

[28] R. Langlet, M. Devel, and Ph. Lambin. Computation of the static polarizabilities of multi-wall carbon nanotubes and fullerites using a gaussian regularized point dipole interaction model. *Carbon*, 44 :2883, 2006.

[29] J.-P. Salvetat, G. Desarmot, C. Gauthier, and P. Poulin. Mechanical properties of individual nanotubes and composites. *Lect. Notes Phys.*, 677 :439, 2006.

[30] S.J. Stuart, A.B. Tutein, and J.A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112 :6472, 2000.

[31] G.C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Phys. Rev. B*, 31 :6184, 1985.

[32] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37 :6991, 1988.

[33] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42 :9458, 1990.

[34] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, and S.B. Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J. Phys. : Condens. Matter*, 14 :783, 2002.

[35] R.S. Ruoff, D. Qian, and W.K. Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes : Theoretical predictions and experimental measurements. *C. R. Physique*, 4 :993, 2003.

[36] H. Rafii-Tabar. Computational modelling of thermo-mechanical and transport properties of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 390 :235, 2004.

[37] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 56 :354, 1991.

[38] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.

[39] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 59 :2514, 1999.

[40] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4613, 2000.

[41] P.J.F. Harris. Carbon nanotube composites. *Int. Mater. Rev.*, 49 :31, 2004.

[42] Z. Yao, C.L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2941, 2000.

[43] C.T. White and T.N. Todorov. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393 :240, 1998.

[44] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424 :654, 2003.

[45] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :2447, 1998.

[46] K. Keren, R.S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, and E. Braun. DNA-templated carbon nanotube field-effect transistor. *Science*, 302 :1380, 2003.

[47] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Lett.*, 3 :929, 2003.

[48] S. Ghosh, A.K. Sood, and N. Kumar. Carbon nanotube flow sensors. *Science*, 299 :1042, 2003.

[49] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P.M. Ajayan. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature*, 424 :171, 2003.

[50] C. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, and H. Tennent. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :1480, 1997.

[51] E.S. Snow, F.K. Perkins, E.J. Houser, S.C. Badescu, and T.L. Reinecke. Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor. *Science*, 307 :1942, 2005.

[52] R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer. Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, 297 :787, 2002.

[53] J.-C. Charlier, X. Blase, and S. Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79 :677, 2007.

[54] W.A. de Heer, A. Chatelain, and D. Ugarte. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 270 :1179, 1995.

[55] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, and H. Dai. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 283 :512, 1999.

[56] Y. Cheng and O. Zhou. Electron field emission from carbon nanotubes. *C. R. Physique*, 4 :1021, 2003.

[57] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 :197, 2005.

[58] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273 :483, 1996.

[59] E.B. Barros, A. Jorio, G.G. Samsonidze, R.B. Capaz, A.G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Phys. Rep.*, 431 :261, 2006.

[60] Rodney S. Ruoff and Donald C. Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33 :925, 1995.

[61] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381 :678, 1996.

[62] K. Enomoto, S. Kitakata, T. Yasuhara, N. Ohtake, T. Kuzumaki, and Y. Mitsuda. Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in a transmission electron microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :153115, 2006.

[63] J.-P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.-M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stockli, N.A. Burnham, and L. Forro. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :944, 1999.

[64] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.B. Thomson, A.J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, 69 :255, 1999.

[65] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287 :637, 2000.

[66] Z. W. Pan, S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, and D.L. Zhang. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :3152, 1999.

[67] F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, G. Su, and M. S. Dresselhaus. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :3161, 2000.

[68] A. Li Bassi, M. G. Beghi, C. S. Casari, C. E. Bottani, A. Podestà, P. Milani, A. Zakhidov, R. Baughman, D. A. Walters, and R. E. Smalley. Inelastic light scattering from magnetically aligned single-walled carbon nanotubes and estimate of their two-dimensional Young's modulus. *Diamond Relat. Mater.*, 12 :806, 2003.

[69] Nan Yao and Vincenzo Lordi. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. *J. Appl. Phys.*, 84 :1939, 1998.

[70] Bao WenXing, Zhu ChangChun, and Cui WanZhao. Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. *Physica B*, 352 :156, 2004.

[71] Y. Jin and F. G. Yuan. Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Comp. Sci. and Tech.*, 63 :1507, 2003.

[72] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic properties of single-wall nanotubes. *Appl. Phys. A*, 68 :287, 1999.

[73] G. van Lier, C. van Alsenoy, V. van Doren, and P. Geerlings. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chem. Phys. Lett.*, 326 :181, 2000.

[74] Z.-C. Tu and Z.-C. Ou-Yang. Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's moduli dependent on layer number. *Phys. Rev. B*, 65 :233407, 2002.

[75] Chunyu Li and Tsu-Wei Chou. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. *Int. J. Solids Struct.*, 40 :2487, 2003.

[76] B. I. Yakobson. Mechanical relaxation and "intramolecular plasticity" in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 72 :918, 1998.

[77] T. Vodenitcharova and L. C. Zhang. Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 68 :165401, 2003.

[78] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4502, 1998.

[79] Lorin X. Benedict, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 52 :8541, 1995.

[80] X. Wan, J. Dong, and D.Y. Xing. Optical properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58 :6756, 1998.

[81] E.N. Brothers, K.N. Kudin, G.E. Scuseria, and C.W. Bauschlicher. Transverse polarizabilities of carbon nanotubes : A hartree-fock and density functional study. *Phys. Rev. B*, 72 :033402, 2005.

[82] E.N. Brothers, G.E. Scuseria, and K.N. Kudin. Longitudinal polarizability of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 110 :12860, 2006.

[83] B. Kozinsky and N. Marzari. Static dielectric properties of carbon nanotubes from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :166801, 2006.

[84] M. Krcmar, W.M. Saslow, and A. Zangwill. Electrostatics of conducting nanocylinders. *J. Appl. Phys.*, 93 :3495, 2003.

[85] G.Y. Guo, K.C. Chu, D.-S. Wang, and C.-G. Duan. Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 69 :205416, 2004.

[86] D. S. Novikov and L. S. Levitov. Energy anomaly and polarizability of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :036402, 2006.

[87] L. Jensen, P.-O. Åstrand, and K.V. Mikkelsen. Saturation of the third-order polarizability of carbon nanotubes characterized by a dipole interaction model. *Nano Lett.*, 3 :661, 2003.

[88] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaesvkii. *Electrodynamics of continuous media.* Oxford : Pergamon Press, 1981.

[89] W. Lu, D. Wang, and L. Chen. Near-static dielectric polarization of individual carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7 :2729, 2007.

[90] J.A. Fagan, J.R. Simpson, B.J. Landi, L.J. Richter, I. Mandelbaum, V. Bajpai, D.L. Ho, R. Raffaelle, A.R.H. Walker, B.J. Bauer, and E.K. Hobbie. Dielectric response of aligned semiconducting single-wall nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :147402, 2007.

[91] J.M. Kinaret, T. Nord, and S. Viefers. A carbon-nanotube-based nanorelay. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :1287, 2003.

[92] S. W. Lee, D. S. Lee, R. E. Morjan, S. H. Jhang, M. Sveningsson, O. A. Nerushev, Y. W. Park, and E. E. B. Campbell. A three-terminal carbon nanorelay. *Nano Lett.*, 4 :2027, 2004.

[93] J. Guo, E.C. Kan, U. Ganguly, and Y. Zhang. High sensitivity and nonlinearity of carbon nanotube charge-based sensors. *J. Appl. Phys.*, 99 :084301, 2006.

[94] C. Ke and H.D. Espinosa. Feedback controlled nanocantilever device. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :681, 2004.

[95] S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, and T. Nosaka. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :1691, 2001.

[96] J.B. Cui, R. Sordan, M. Burghard, and K. Kern. Carbon nanotube memory devices of high charge storage stability. *Appl. Phys. Lett.*, 81 :3260, 2002.

[97] J.E. Jang, S.N. Cha, Y. Choi, G.A.J. Amaratunga, D.J. Kang, D.G. Hasko, J.E. Jung, and J.M. Kim. Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 87 :163114, 2005.

[98] X.B. Lu and J.Y. Dai. Memory effects of carbon nanotubes as charge storage nodes for floating gate memory applications. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :113104, 2006.

[99] S.-W. Ryu, X.-J. Huang, and Y.-K. Choi. Vertically standing carbon nanotubes as charge storage nodes for an ultimately scaled nonvolatile memory application. *Appl. Phys. Lett.*, 91 :063110, 2007.

[100] M. Zdrojek, T. Melin, C. Boyaval, D. Stivenard, B. Jouault, M. Wozniak, A. Huczko, W. Gebicki, and L. Adamowicz. Charging and emission effects of multiwalled carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :213114, 2005.

[101] M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stivenard, W. Gebicki, and L. Adamowicz. Charging and discharging processes of carbon nanotubes probed by electrostatic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 100 :114326, 2006.

[102] M. Paillet, P. Poncharal, and A. Zahab. Electrostatics of individual single-walled carbon nanotubes investigated by electrostatic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :186801, 2005.

[103] T.S. Jespersen and J. Nygard. Charge trapping in carbon nanotube loops demonstrated by electrostatic force microscopy. *Nano Lett.*, 5 :1838, 2005.

[104] P. Keblinski, S.K. Nayak, P. Zapol, and P.M. Ajayan. Charge distribution and stability of charged carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :255503, 2002.

[105] C. Li and T.-W. Chou. Electrostatic charge distribution on single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :063103, 2006.

[106] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. Dai. Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :3155, 2001.

[107] S. Blatt, F. Hennrich, H. V. Lohneysen, M.M. Kappes, A. Vijayaraghavan, and R. Krupke. Influence of structural and dielectric anisotropy on the dielectrophoresis of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7 :1960, 2007.

[108] T.W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*, 405 :769, 2000.

[109] B. Liu, H. Jiang, H.T. Johnson, and Y. Huang. The influence of mechanical deformation on the electrical properties of single wall carbon nanotubes. *J. Mech. Phys. Solids*, 52 :1, 2004.

[110] T. Kuzumaki and Y. Mitsuda. Dynamic measurement of electrical conductivity of carbon nanotubes during mechanical deformation by nanoprobe manipulation in transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :1250, 2004.

[111] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283 :1513, 1999.

[112] Y. Wei, C. Xie, K. A. Dean, and B. F. Coll. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :4527, 2001.

[113] X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :3714, 2001.

[114] M. Senthil Kumar, T.H. Kim, S.H. Lee, S.M. Song, J.W. Yang, K.S. Nahm, and E.-K. Suh. Influence of electric field type on the assembly of single walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 383 :235, 2004.

[115] Qiaoliang Bao, Han Zhang, and Chunxu Pan. Electric-field-induced microstructural transformation of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :063124, 2006.

[116] J. Cao, Q. Wang, and H. Dai. Electromechanical properties of metallic, quasimetallic, and semiconducting carbon nanotubes under stretching. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :157601, 2003.

[117] E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, M. Brink, and P.L. McEuen. Tuning carbon nanotube band gaps with strain. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :156401, 2003.

[118] C. Stampfer, A. Jungen, R. Linderman, D. Obergfell, S. Roth, and C. Hierold. Nano-electromechanical displacement sensing based on single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 6 :1449, 2006.

[119] A.R. Hall, M.R. Falvo, R. Superfine, and S. Washburn. Electromechanical response of single-walled carbon nanotubes to torsional strain in a self-contained device. *Nat. Nano.*, 2 :413, 2007.

[120] Y. Guo and W. Guo. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 :805, 2003.

[121] Yu.N. Gartstein, A.A. Zakhidov, and R.H. Baughman. Charge-induced anisotropic distortions of semiconducting and metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :045503, 2002.

[122] Yu.N. Gartstein, J.A.A. Zakhidov, and R.H. Baughman. Mechanical and electromechanical coupling in carbon nanotube distortions. *Phys. Rev. B*, 68 :1154151, 2003.

[123] M. Verissimo-Alves, B. Koiller, H. Chacham, and R.B. Capaz. Electromechanical effects in carbon nanotubes : Ab initio and analytical tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, 67 :1614011, 2003.

[124] F. Torrens. Effect of size and deformation on polarizabilities of carbon nanotubes from atomic increments. *Future Gener. Comput. Syst.*, 20 :763, 2004.

[125] C. Li and T.-W. Chou. Theoretical studies on the charge-induced failure of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 45 :922, 2007.

[126] L. M. Jonsson, L. Y. Gorelik, R. I. Shekhter, and M. Jonson. Electromechanical instability in suspended carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 5 :1165, 2005.

[127] A. Maiti, A. Svizhenko, and M.P. Anantram. Electronic transport through carbon nanotubes : Effects of structural deformation and tube chirality. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :1268051, 2002.

[128] K. El-Hami and K. Matsushige. Electrostriction in single-walled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 105 :143, 2005.

[129] W. Guo and Y. Guo. Giant axial electrostrictive deformation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :1155011, 2003.

[130] C. Tang, W. Guo, and Y. Guo. Electrostrictive effect on electronic structures of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :243112, 2006.

[131] I. Cabria, C. Amovilli, M.J. Lopez, N.H. March, and J.A. Alonso. Electrostrictive deformations in small carbon clusters, hydrocarbon molecules, and carbon nanotubes. *Phys. Rev. A*, 74 :063201, 2006.

[132] H. Dai. Carbon nanotubes : Synthesis, integration, and properties. *Acc. Chem. Res.*, 35 :1035, 2002.

[133] P. Kim and C.M. Lieber. Nanotube nanotweezers. *Science*, 286 :2148, 1999.

[134] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, and V.T. Binh. Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :2761031, 2002.

[135] C.-H. Ke, N. Pugno, B. Peng, and H.D. Espinosa. Experiments and modeling of carbon nanotube-based NEMS devices. *J. Mech. Phys. Solids*, 53 :1314, 2005.

[136] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, and M. Kertesz. Carbon nanotube actuators. *Science*, 284 :1340, 1999.

[137] S. Roth and R.H. Baughman. Actuators of individual carbon nanotubes. *Curr. Appl. Phys.*, 2 :311, 2002.

[138] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Golzhauser, and M. Grunze. Generation of surface amino groups on aromatic self-assembled monolayers by low energy electron beams - a first step towards chemical lithography. *Adv. Mater.*, 12 :805, 2000.

[139] J. Xie, K. Mukhopadyay, J. Yadev, and V.K. Varadan. Catalytic chemical vapor deposition synthesis and electron microscopy observation of coiled carbon nanotubes. *Smart Mater. Struct.*, 12 :744, 2003.

[140] A.B. Kaul, E.W. Wong, L. Epp, and B.D. Hunt. Electromechanical carbon nanotube switches for high-frequency applications. *Nano Lett.*, 6 :942, 2006.

[141] S.J. Papadakis, A.R. Hall, P.A. Williams, L. Vicci, M.R. Falvo, R. Superfine, and S. Washburn. Resonant oscillators with carbon-nanotube torsion springs. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :146101, 2004.

[142] H.B. Peng, C.W. Chang, S. Aloni, T.D. Yuzvinsky, and A. Zettl. Ultrahigh frequency nanotube resonators. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :087203, 2006.

[143] K. Jensen, C. Girit, W. Mickelson, and A. Zettl. Tunable nanoresonators constructed from telescoping nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :215503, 2006.

[144] C. Li and T.-W. Chou. Single-walled carbon nanotubes as ultrahigh frequency nanomechanical resonators. *Phys. Rev. B*, 68 :734051, 2003.

[145] V. Sazonova, Y. Yalsh, I. Ustunel, D. Roundy, T.A. Arlas, and P.L. McEuen. A tunable carbon nanotube electrochemical oscillator. *Nature*, 431 :284, 2004.

[146] T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, S.R. Cohen, and E. Joselevich. Torsional electromechanical quantum oscillations in carbon nanotubes. *Nat. Nano.*, 1 :36, 2006.

[147] A.M. Fennimore, T.D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, M.S. Fuhrer, J. Cumings, and A. Zetti. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, 424 :408, 2003.

[148] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G.Y. Tseng, C.-L. Cheung, and C.M. Lieber. Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, 289 :94, 2000.

[149] L.B. Kish and P.M. Ajayan. Terrabyte flash memory with carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :093106, 2005.

[150] J.W. Kang, J.H. Lee, H.J. Lee, O.K. Kwon, and H.J. Hwang. Electromechanical modeling and simulations of nanobridge memory device. *Physica E*, 28 :273, 2005.

[151] R. Lefèvre, M.F. Goffman, V. Derycke, C. Miko, L. Forro, J.P. Bourgoin, and P. Hesto. Scaling law in carbon nanotube electromechanical devices. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :185504, 2005.

[152] N. Pugno, C.H. Ke, and H.D. Espinosa. Analysis of doubly clamped nanotube devices in the finite deformation regime. *J. Appl. Mech.*, 72 :445, 2005.

[153] J.C. Meyer, M. Paillet, and S. Roth. Materials science : Single-molecule torsional pendulum. *Science*, 309 :1539, 2005.

[154] P.A. Williams, S.J. Papadakis, A.M. Patel, M.R. Falvo, S. Washburn, and R. Superfine. Torsional response and stiffening of individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :255502, 2002.

[155] P.A. Williams, S.J. Papadakis, A.M. Patel, M.R. Falvo, S. Washburn, and R. Superfine. Fabrication of nanometer-scale mechanical devices incorporating individual multiwalled carbon nanotubes as torsional springs. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :805, 2003.

[156] T. Xiao and K. Liao. Nonlinear elastic properties of carbon nanotubes subjected to large axial deformations. *Phys. Rev. B*, 66 :153407, 2002.

[157] K. M. Liew, X. Q. He, and C. H. Wong. On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation. *Acta Mater.*, 52 :2521, 2004.

[158] T. Natsuki and M. Endo. Structural dependence of nonlinear elastic properties for carbon nanotubes using a continuum analysis. *Appl. Phys. A*, 80 :1463, 2005.

[159] B. I. Yakobson, G. Samsonidze, and G. G. Samsonidze. Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes. *Carbon*, 38 :1675, 2000.

[160] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, and R.S. Ruoff. Atomistic simulations of nanotube fracture. *Phys. Rev. B*, 65 :2354301, 2002.

[161] D. Bozovic, M. Bockrath, J.H. Hafner, C.M. Lieber, H. Park, and M.Tinkham. Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 67 :033407, 2003.

[162] J. Y. Huang, S. Chen, Z. Q. Wang, K. Kempa, Y. M. Wang, S. H. Jo, G. Chen, M. S. Dresselhaus, and Z. F. Ren. Superplastic carbon nanotubes. *Nature*, 439 :281, 2006.

[163] K. Jiang, Q. Li, and S. Fan. Spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature*, 419 :801, 2002.

[164] M. Zhang, K.R. Atkinson, and R.H. Baughman. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 306 :1358, 2004.

[165] W. Clauss, D. J. Bergeron, and A. T. Johnson. Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 58 :R4266, 1998.

[166] A. Rochefort, P. Avouris, F. Lesage, and D.R. Salahub. Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60 :13824, 1999.

[167] Y. Wang, X.X. Wang, and X. Ni. Atomistic simulation of the torsion deformation of carbon nanotubes. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 12 :1099, 2004.

[168] Elif Ertekin and D. C. Chrzan. Ideal torsional strengths and stiffnesses of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72 :045425, 2005.

[169] Y. Shibutani and S. Ogata. Mechanical integrity of carbon nanotubes for bending and torsion. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 12 :599, 2004.

[170] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and J.D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :1045, 1992.

[171] I. Atich, R. Car, M. Parrinello, and S. Baroni. Conjugate gradient minimization of the energy functional : A new method for electronic structure calculation. *Phys. Rev. B*, 39 :4997, 1989.

[172] D.J. Chadi. Energy-minimization approach to the atomic geometry of semiconductor surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 41 :1062, 1978.

[173] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *Comput. J.*, 7 :149, 1964.

[174] E. Polak and G. Ribière. Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. *Revue Française d'informatique et de recherche opérationnelle*, 16 :35, 1969.

[175] R.W. Hockney. The potential calculation and some applications. *Methods in Computat. Physics*, 9 :135, 1970.

[176] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2879, 1988.

[177] D.W. Brenner. The art and science of an analytic potential. *Phys. Status Solidi B*, 217 :23, 2000.

[178] D.G. Pettifor and I.I. Oleinik. Analytic bond-order potentials beyond Tersoff-Brenner. I. theory. *Phys. Rev. B*, 59 :8487, 1999.

[179] B. Ni, S.B. Sinnott, P.T. Mikulski, and J.A. Harrison. Compression of carbon nanotubes filled with C_{60}, CH_4, or Ne : Predictions from molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :2055051, 2002.

[180] A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, and A. Nilsson. Hydrogenation of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :225507, 2005.

[181] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. O. Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Mat. Sci. Eng. A*, 334 :173, 2002.

[182] M. Sammalkorpi, A. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, and K. Kaski. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects. *Phys. Rev. B*, 70 :245416, 2004.

[183] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, Y.C. Choi, S.M. Lee, D.C. Chung, D.J. Bae, S.C. Lim, and Y.H. Lee. Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Adv. Mater.*, 13 :497, 2001.

[184] R.R. Birge. Calculation of molecular polarizabilities using an anisotropic atom point dipole interaction model which includes the effect of electron repulsion. *J. Chem. Phys.*, 72 :5312, 1980.

[185] B. T. Thole. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.*, 59 :341, 1981.

[186] K.J. Miller. Calculation of the molecular polarizability tensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 :8543, 1990.

[187] K.J. Miller. Additivity methods in molecular polarizability. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 :8533, 1990.

[188] F. Torrens, J. Sanchez-Marin, and I. Nebot-Gil. Polarization by the effect of a small torsional change in the benzothiazole (A)-benzobisthiazole (B) oligomer A-B_{13}-A. *Molecules*, 4 :28, 1999.

[189] F. Torrens. Molecular polarizability of Sc_n, C_n and endohedral Sc_n C_m clusters. *Microelectronic Engineering*, 51 :613, 2000.

[190] F. Torrens. Molecular polarizability of semiconductor clusters and nanostructures. *Physica E*, 13 :67, 2002.

[191] F. Torrens. Molecular polarizability of fullerenes and endohedral metallofullerenes. *J. Phys. Org. Chem.*, 15 :742, 2002.

[192] F. Torrens. Effect of elliptical deformation on molecular polarizabilities of model carbon nanotubes from atomic increments. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 3 :313, 2003.

[193] L. Jensen, P.-O. Åstrand, K.O. Sylvester-Hvid, and K.V. Mikkelsen. Frequency-dependent molecular polarizability calculated within an interaction model. *J. Phys. Chem. A*, 104 :1563, 2000.

[194] T.M. Nymand and P. Linse. Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 112 :6152, 2000.

[195] A. Aguado and P.A. Madden. Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level. *J. Chem. Phys.*, 119 :7471, 2003.

[196] J. Mahanty and B.W. Ninham. Dispersion forces in physical adsorption. *J. Chem. Soc., Faraday II*, 70 :637, 1974.

[197] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 1975. p. 54-62.

[198] L. Tsetseris and S.T. Pantelides. Encapsulation of floating carbon nanotubes in SiO_2. *Phys. Rev. Lett.*, 97 :266805, 2006.

[199] J.C. Wojdel and S.T. Bromley. Interaction of sio2 with single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 109 :1387, 2005.

[200] M. Bockrath, N. Markovic, A. Shepard, M. Tinkham, L. Gurevich, L.P. Kouwenhoven, M.W. Wu, and L.L. Sohn. Scanned conductance microscopy of carbon nanotubes and λ-DNA. *Nano Lett.*, 2 :187, 2002.

[201] T.S. Jespersen and J. Nygard. Probing induced defects in individual carbon nanotubes using electrostatic force microscopy. *Appl. Phys. A*, 88 :309, 2007.

[202] M. Zdrojek, T. Heim, D. Brunel, A. Mayer, and T. Mélin. Inner-shell charging of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 77 :033404, 2008.

[203] M. Zdrojek, T. Mélin, H. Diesinger, D. Stiévenard, W. Gebicki, L. Adamowicz, M. Paillet, P. Poncharal, and A. Zahab. Comment on "electrostatics of individual single-walled carbon nanotubes investigated by electrostatic force microscopy". *Phys. Rev. Lett.*, 96 :039703, 2006.

[204] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Andersen, A. Zettl, and P.L. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :6082, 2000.

[205] P.J. De Pablo, C. Gomez-Navarro, A. Gil, J. Colchero, M.T. Martinez, A.M. Benito, W.K. Maser, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro. Visualization of single-walled carbon nanotubes electrical networks by scanning force microspy. *Appl. Phys. Lett.*, 79 :2979, 2001.

[206] J.A. Robinson, E.S. Snow, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, and F.K. Perkins. Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors. *Nano Lett.*, 6 :1747, 2006.

[207] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, and M.J. Heben. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386 :377, 1997.

[208] G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica, and M.W. Cole. Uptake of gases in bundles of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62 :2173, 2000.

[209] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393 :49, 1998.

[210] W.Z. Li, J.G. Wen, M. Sennett, and Z.F. Ren. Clean double-walled carbon nanotubes synthesized by CVD. *Chem. Phys. Lett.*, 368 :299, 2003.

[211] T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Bandow. New synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge. *Nano Lett.*, 3 :769, 2003.

[212] Zhao Wang, Michel Devel, Rachel Langlet, and Bernard Dulmet. Electrostatic deflections of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75 :205414, 2007.

[213] Z. Wang and M. Devel. Electrostatic deflections of cantilevered metallic carbon nanotubes via charge-dipole model. *Phys. Rev. B*, 76 :195434, 2007.

[214] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77*, chapter 10, page 413. Cambridge University Press, 1992.

[215] P.A. Gravil, M. Devel, Ph. Lambin, X. Bouju, Ch. Girard, and A.A. Lucas. Adsorption of C_{60} molecules. *Phys. Rev. B*, 53 :1622, 1996.

[216] M. Devel, C. Girard, and C. Joachim. Computation of electrostatic fields in low-symmetry systems : Application to STM configurations. *Phys. Rev. B*, 53 :13159, 1996.

[217] G.Y. Guo, K.C. Chu, D.-S. Wang, and C.-G. Duan. Static polarizability of carbon nanotubes : ab initio independent-particle calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 30 :269, 2004.

[218] http ://wangzzhao.googlepages.com.

[219] Zhao Wang, Michel Devel, Bernard Dulmet, and Steven J. Stuart. Geometry dependent decrease of the effective young's modulus of single-walled carbon nanotubes during tensile loading. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (to be published).

[220] T.S. Li and M.F. Lin. Electronic properties of carbon nanotubes under external fields. *Phys. Rev. B*, 73 :075432, 2006.

[221] S.H. Jo, Y. Tu, Z.P. Huang, D.L. Carnahan, D.Z. Wang, and Z.F. Ren. Effect of length and spacing of vertically aligned carbon nanotubes on field emission properties. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :3520, 2003.

[222] M.B. Nardelli. Electronic transport in extended systems : Application to carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60 :7828, 1999.

[223] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, and Y.K. Gun'ko. Small but strong : A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44 :1624, 2006.

[224] P.G. Collins, M.S. Arnold, and P. Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292 :706, 2001.

[225] H. Peng, N.T. Alvarez, C. Kittrell, R.H. Hauge, and H.K. Schmidt. Dielectrophoresis field flow fractionation of single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :8396, 2006.

[226] D. Chattopadhyay, I. Galeska, and F. Papadimitrakopoulos. A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :3370, 2003.

[227] Z. Chen, X. Du, M.-H. Du, C. Daniel Rancken, H.-P. Cheng, and A.G. Rinzler. Bulk separative enrichment in metallic or semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 3 :1245, 2003.

[228] M.S. Strano, C.A. Dyke, M.L. Usrey, P.W. Barone, M.J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R.H. Hauge, J.M. Tour, and R.E. Smalley. Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization. *Science*, 301 :1519, 2003.

[229] M. Zheng, A. Jagota, M.S. Strano, A.P. Santos, P. Barone, S.G. Chou, B.A. Diner, M.S. Dresselhaus, R.S. McLean, G.B. Onoa, G.G. Samsonidze, E.D. Semke, M. Usrey, and D.J. Watts. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly. *Science*, 302 :1545, 2003.

[230] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K.A.S. Fernando, S. Kumar, L.F. Allard, and Y.-P. Sun. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :1014, 2004.

[231] K.H. An, J.S. Park, C.-M. Yang, S.Y. Jeong, S.C. Lim, C. Kang, J.-H. Son, M.S. Jeong, and Y.H. Lee. A diameter-selective attack of metallic carbon nanotubes by nitronium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :5196, 2005.

[232] Y. Maeda, S.-I. Kimura, M. Kanda, Y. Hirashima, T. Hasegawa, T. Wakahara, Y. Lian, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, J. Lu, X. Zhang, Z. Gao, Y. Yu, S. Nagase, S. Kazaoui, N. Minam, T. Shimizu, H. Tokumoto, and R. Saito. Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :10287, 2005.

[233] Y. Maeda, M. Kanda, M. Hashimoto, T. Hasegawa, S.-I. Kimura, Y. Lian, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okazaki, Y. Hayamizu, K. Hata, J. Lu, and S. Nagase. Dispersion and separation of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :12239, 2006.

[234] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat. Nano.*, 1 :60, 2006.

[235] C. Menard-Moyon, N. Izard, E. Doris, and C. Mioskowski. Separation of semiconducting from metallic carbon nanotubes by selective functionalization with azomethine ylides. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :6552, 2006.

[236] Y. Miyata, Y. Maniwa, and H. Kataura. Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. B*, 110 :25, 2006.

[237] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, and H. Dai. Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction. *Science*, 314 :974, 2006.

[238] C.-M. Yang, K.H. An, J.S. Park, K.A. Park, S.C. Lim, S.-H. Cho, Y.S. Lee, W. Park, C.Y. Park, and Y.H. Lee. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas. *Phys. Rev. B*, 73 :075419, 2006.

[239] D. Yuan and J. Liu. Purification of semiconducting carbon nanotubes. *Small*, 3 :366, 2007.

[240] Xiaobin Peng, Naoki Komatsu, Sumanta Bhattacharya, takanori Shimawaki, Shuji Aonuma, Takahide Kimura, and Atsuhiro Osuka. Optically active single-walled carbon nanotubes. *Nat. Nano.*, 2 :361, 2007.

[241] Adrian Nish, Jeong-Yuan Hwang, James Doig, and Robin J. Nicholas. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nat. Nano.*, 2 :640, 2007.

[242] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, and L.-J. Li. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers. *Nano Lett.*, 7 :3013, 2007.

[243] X. Peng, N. Komatsu, T. Kimura, and A. Osuka. Improved optical enrichment of swnts through extraction with chiral nanotweezers of 2,6-pyridylene-bridged diporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 129 :15947, 2007.

[244] R. M. Tromp, A. Afzali, M. Freitag, D. B. Mitzi, and Zh. Chen. Novel strategy for diameter-selective separation and functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 8 :469, 2008. IBM Watson.

[245] Renaud Marquis, Carla Greco, Izabela Sadokierska, Sergei Lebedkin, Manfred M. Kappes, Thierry Michel, Laurent Alvarez, Jean-Louis Sauvajol, Stephane Meunier, and Charles Mioskowski. Supramolecular discrimination of carbon nanotubes according to their helicity. *Nano Lett.*, 8 :1830, 2008.

[246] F. Tournus, S. Latil, M.I. Heggie, and J.-C. Charlier. π-stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules. *Phys. Rev. B*, 72 :075431, 2005.

[247] F. Tournus and J.-C. Charlier. Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :165421, 2005.

[248] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :246401, 2004.

[249] R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 69 :155406, 2004.

[250] S.D. Chakarova-Kack, E. Schroder, B.I. Lundqvist, and D.C. Langreth. Application of van der Waals density functional to an extended system : Adsorption of benzene and naphthalene on graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :146107, 2006.

[251] C. Vidal-Madjar and E. Bekassy-Molnar. Molecular statistical theory of adsorption for hydrocarbons on graphite. effect of polarizability anisotropy in adsorption potential calculations. *J. Phys. Chem.*, 88 :232, 1984.

[252] C. Vidal-Madjar, M.-F. Gonnord, M. Goedert, and G. Guiochon. Gas solid chromatographic measurements of the change in the heat capacity during adsorption on graphitized thermal carbon blacks. *J. Phys. Chem.*, 79 :732, 1975.

[253] E.V. Kalashnikova, A.V. Kiselev, R.S. Petrova, K.D. Shcherbakova, and D.P. Poshkus. Chromatographic measurements and molecular statistical calculations of thermodynamic characteristics of adsorption of aromatic and polycyclic hydrocarbons on graphitized thermal carbon black. *Chromatographia*, 12 :799, 1979.

[254] C. Vidal-Madjar and G. Guiochon. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, page 3105, 1971.

[255] C. Vidal-Madjar, M. F. Gonnord, and G. Guiochon. Molecular statistical-theory of adsorption - prediction of thermodynamical functions of adsorption of hydrocarbons on graphitized thermal carbon-black. *J. Colloid Interface Sci.*, 52 :102, 1975.

[256] J. Lu, S. Nagase, X. Zhang, D. Wang, M. Ni, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, Z. Gao, D. Yu, H. Ye, W.N. Mei, and Y. Zhou. Selective interaction of large or charge-transfer aromatic molecules with metallic single-wall carbon nanotubes : Critical role of the molecular size and orientation. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :5114, 2006.

[257] B. Ni, K.-H. Lee, and S.B. Sinnott. A reactive empirical bond order (rebo) potential for hydrocarbon-oxygen interactions. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16 :7261, 2004.

[258] S.H. Chung and A. Violi. Insights on the nanoparticle formation process in counterflow diffusion flames. *Carbon*, 45 :2400, 2007.

[259] D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet. Towards selective detection of chiral molecules using swnt sensors. *Surf. Sci.*, 601 :3818, 2007.

[260] D. Vardanega, F. Picaud, and C. Girardet. Chiral response of single walled carbon nanotube based sensors to adsorption of amino acids : A theoretical model. *J. Chem. Phys.*, 127 :194702, 2007.

C.V. of Z. Wang

Contact Information

Address :
EMPA
Feuerwerkerstrasse 39
CH-3602 Thun, Switzerland

Phone : +41 33 228 44 55
E-mail : wzzhao@yahoo.fr
Personal site :
wangwzhao.googlepages.com

Research Experience

Dissertation Ph.D **Oct. 2005 - Sep. 2008**

Electromechanical properties of carbon nanotubes
Institute UTINAM, Besançon, France.

Dissertation MSc. **Jan. - Jun. 2005**

The time-dependent viscoelasticity and viscodamagable modelling
LGCGM, Rennes, France.

Keywords of research

Computational physics | *Electrostatics* | *Molecular modeling using classical theory* | *Structure optimization* | *Molecular dynamics* | *Interatomic chemical potentials* | *carbon system* | *Nanotubes, graphene ribbons and fullerenes* | *Physisorption at interface* | *Molecular mechanics* | *Electromechanical*

Conferences and training courses

10.2008 : Seminar, Leissigen, Switzerland. (Lecture in English)

06.2008 : Conf. NT08, Montpellier, France. (Poster)

06.2008 : Seminar, LPT, Toulous, France. (Lecture in English)

05.2008 : Seminar, Empa, Thun, Switzerland. (Lecture in English)

04.2008 : Seminar, JDD, Dijon, France. (Lecture in English)

11.2007 : Seminar, Besançon, France. (Lecture in English)

10.2007 : Conf. GDR annual meeting, Autrans, France. (Poster)

06.2007 : Conf. NT07,Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. (Poster)

04.2007 : Conf. JDD, Dijon, France. (Lecture in French)

10.2006 : Conf. GDR annual meeting, Orbernai, France. (Poster)

07.2006 : Summer school, NT2006, Cargese, France. (Poster)

04.2006 : Conf. JDD, Besançon, France. (Poster)

06.2005 : Dissertation, Euro-consulting Laboratory, Orleans, France.

Other Experience and Skills

Teaching of Physics in UFC : (Jan. - Fev. 2007, Jan. - Mar. 2008)

Computer : Fortran, LaTeX, PBS, Sigmaplot, Photoshop, Maple, POV-Ray, VMD...

Languages : Fluently bilingual in English & French. Mother tongue : Chinese

Publications until April 2008

1 Z. Wang, M. Zdrojek, T. Mélin and M. Devel, "Electric charge enhancements in carbon nanotubes : Theory and experiments" *Phys. Rev. B* **78**, 085425 (2008).

2 Z. Wang, M. Devel and B. Dulmet, "Torsion of Carbon Nanotubes at Room Temperature." *submitted to Comput. Mat. Sci.* (2008).

3 Z. Wang and M. Devel, "Electrostatic deflections of cantilevered metallic carbon nanotubes via charge-dipole model" Phys. Rev. B, 76, 195434 (2007).

4 Z. Wang, M. Devel, R. Langlet, and B. Dulmet, "Electrostatic deflections of cantilevered semiconducting single-walled carbon nanotubes." Phys. Rev. B, 75, 205414 (2007).

5 Z. Wang, M. Devel, B. Dulmet and S. Stuart, "Geometry dependent nonlinear decrease of the effective Young's modulus of ..." Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, *accepted*.