



HAL
open science

Confinement d'oligomères pi-conjugués dans les nanotubes de carbone : modélisation de la dynamique vibrationnelle infrarouge

Anouar Belhboub

► **To cite this version:**

Anouar Belhboub. Confinement d'oligomères pi-conjugués dans les nanotubes de carbone : modélisation de la dynamique vibrationnelle infrarouge. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier; Université Moulay Ismail (Meknès, Maroc). Faculté des sciences, 2015. Français. NNT : 2015MONTTS171 . tel-01998782

HAL Id: tel-01998782

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01998782>

Submitted on 29 Jan 2019

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale **I2S**
Et de l'unité de recherche **Laboratoire Charles Coulomb**

Spécialité: **Physique**

Présentée par **Anouar BELHBOUB**

**Confinement d'oligomères
 π -conjugués dans les nanotubes de
carbone:
Modélisation de la dynamique
vibrationnelle infrarouge**

Soutenue le 21 décembre 2015 devant le jury composé de

Mr Ph. LAMBIN , Professeur, Université de Namur, Namur	Rapporteur
Mr S. ROLS , Chercheur, Institut Laue-Langevin, Grenoble	Rapporteur
Mr J. P. LERE PORTE , Professeur, Université de Montpellier, Montpellier	Président
Mr M. BENTALEB , Professeur, Université Moulay Ismaïl, Meknès	Examineur
Mr A. MIR , Professeur, Université Moulay Ismaïl, Meknès	Examineur
Mr P. HERMET , Chargé de recherche, Université de Montpellier, Montpellier	Co-directeur
Mr J.- L. BANTIGNIES , Professeur, Université de Montpellier, Montpellier	Directeur
Mr A. RAHMANI , Professeur, Université Moulay Ismaïl, Meknès	Directeur
Mr L. ALVAREZ , Maître de conférences, Université de Montpellier, Montpellier	Invité

Table des matières

Remerciements	7
Introduction générale	9
I Propriétés physiques des nanotubes de carbone et leur processus de fonctionnalisation	12
1 Les nanotubes de carbone	16
1.1 Introduction	16
1.2 Propriétés structurales des nanotubes de carbone	17
1.2.1 Liaisons chimiques entre atomes de carbone	17
1.2.2 Principe de chiralité	18
1.3 Propriétés électroniques	22
1.3.1 Système de base : le graphène	23
1.3.2 Cas des nanotubes de carbone	25
1.4 Propriétés optiques et optoélectroniques	28
1.4.1 Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone	28
1.4.2 Transitions optiques dans les nanotubes de carbone	29
1.5 Propriétés vibrationnelles	31
1.5.1 Courbes de dispersion des phonons des nanotubes de carbone	31
1.5.1.1 Cas du graphène	31
1.5.1.2 Cas du nanotube de carbone	33
1.5.2 Densité d'états des phonons des nanotubes de carbone	35
1.5.3 Modes de vibration actifs en Raman et en infrarouge	36
1.5.3.1 Théorie des groupes	36
1.5.3.2 Modes Raman	37
1.5.3.3 Modes infrarouge	40
1.6 Conclusion	43

2	Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone	44
2.1	Introduction	44
2.2	Etat de l'art de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par encapsulation des molécules organiques	45
2.3	Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec les oligomères de thiophène	50
2.3.1	Encapsulation des oligothiophènes dans les nanotubes de carbone	50
2.3.2	Adsorption des oligothiophènes sur les parois externes des nanotubes de carbone	54
2.4	Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec des molécules de phthalocyanine	56
2.5	Conclusion	59
II	Bases théoriques pour la modélisation de la dynamique vibrationnelle	62
3	Méthodes quantiques de modélisation des systèmes moléculaires	64
3.1	Introduction	64
3.2	Aspects quantiques et concepts mathématiques des méthodes <i>ab initio</i>	65
3.2.1	Equation de Schrödinger d'un système moléculaire	65
3.2.2	Approximation de Born-Oppenheimer	67
3.3	L'approximation de Hartree	69
3.3.1	Principe variationnel	69
3.3.2	Principe de la méthode de Hartree	70
3.3.3	Equations de Hartree	70
3.3.4	Discussion	71
3.4	Approximation de Hartree-Fock	72
3.4.1	Limitations de la méthode de Hartree	72
3.4.2	Equations de Hartree-Fock	72
3.4.3	Corrélation électronique	75
3.5	Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	76
3.5.1	Densité électronique	77
3.5.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	78
3.5.2.1	Premier théorème de Hohenberg et Kohn	78
3.5.2.2	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	79
3.5.3	Approche de Kohn et Sham	80
3.5.3.1	Système fictif de particules indépendantes	81
3.5.3.2	Equations de Kohn et Sham	82
3.5.4	Energie d'échange-corrélation	85

3.5.4.1	Approximation locale de la densité	85
3.5.4.2	Approximation des gradients généralisés	86
3.5.5	Cas des systèmes avec conditions périodiques	86
3.5.5.1	Théorème de Bloch	86
3.5.5.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin	87
3.5.6	Bases de développement	88
3.5.7	Pseudopotentiels	89
3.5.8	Interactions dispersives dans la DFT	90
4	Théorie des phonons	93
4.1	Théorie classique	94
4.1.1	Equations du mouvement	94
4.1.2	Conditions d'invariance de l'énergie potentielle	98
4.1.3	Matrice de Fourier	99
4.1.4	Conditions périodiques	100
4.1.5	Propriétés des valeurs et vecteurs propres de la matrice de Fourier .	102
4.1.6	Coordonnées normales	103
4.2	Théorie quantique	105
4.2.1	Passage en quantique	105
4.2.2	Passage en seconde quantification	107
4.2.3	Principes de calcul de la matrice dynamique par les méthodes <i>ab</i> <i>initio</i>	108
5	Spectroscopie d'absorption infrarouge	111
5.1	Position du problème	111
5.2	Calcul du tenseur de susceptibilité électrique	112
5.3	Calcul de la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique	116
5.4	Principe de la modélisation de la réponse infrarouge	119
5.4.1	Concept de charge statique et de charge dynamique	119
5.4.2	Calcul des charges dynamiques	120
5.4.3	Calcul des charges statiques	120
III	Application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'étude des propriétés structurales et vibrationnelles des nanotubes de carbone fonctionnalisés	122
6	Validation des modèles théoriques : Modélisation de la réponse infra- rouge des systèmes nanotubes de carbone/oligothiophènes	125
6.1	Choix du modèle de charge	126

6.2	Choix de la méthode de calcul de la matrice dynamique	127
6.2.1	Matrice dynamique du nanotube de carbone (potentiel empirique)	129
6.2.2	Matrice dynamique du couplage (potentiel empirique)	130
6.2.3	Matrice dynamique de l'oligothiophène (DFT)	131
6.2.4	Matrice dynamique de l'hybride 4T@NT09 (mélange de potentiels empiriques et DFT)	131
6.3	Conclusions	132
7	Organisation structurale des systèmes nanotubes de carbone/dimethyl- quaterthiophènes	133
7.1	Motivations	133
7.2	Article	134
7.3	Conclusion	142
8	Profil vibrationnel des systèmes nanotubes/oligothiophènes : Etude spectroscopique infrarouge	143
8.1	Motivations	143
8.2	Article	144
8.3	Conclusion	159
9	Etude énergétique <i>ab initio</i> des systèmes nanotubes de car- bone/molécules de phthalocyanine	161
9.1	Motivations	161
9.2	Article	162
9.3	Conclusion	171
	Conclusion générale	172
	Annexes	177
	Annexe A : Spectroscopie de diffusion Raman : modèle non résonnant	179
.1	Introduction	181
.2	Principe et position du problème	181
.3	Expression de la section efficace différentielle de diffusion	183
.4	Calcul microscopique	185
.5	Principe de la modélisation d'un spectre Raman	189
	Annexe B : Etude théorique des spectres Raman des <i>peapods</i> $C_{70}@SWNT$	190

Annexe C : Données complémentaires :

*Enhancing the Infrared Activity of Carbon Nanotubes From Oligo-
quaterthiophenes Interaction* 201

Bibliographie 207

Remerciements

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements les plus sincères à Patrick Hermet, Jean-Louis Bantignies et Abdelali Rahmani pour avoir dirigé cette thèse et m'avoir permis de la réaliser dans les meilleures conditions. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité tout au long de ce travail, ainsi que pour leurs conseils sans lesquels ce travail n'aurait pas abouti. J'espère avoir été digne de la confiance qu'ils m'aient accordée et que ce travail est finalement à la hauteur de leurs espérances. Quoi qu'il en soit, j'ai beaucoup appris à leurs côtés et je suis très honoré de les avoir eus comme encadrants.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à Jean-Pierre Lère-Porte d'avoir présidé ce jury. Merci également à Philippe Lambin et Stéphane Rols d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et à Mohcine Bentaleb et Abdellah Mir pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens également à remercier Laurent Alvarez et Rozenn Le Parc pour les discussions constructives qui m'ont été d'une grande aide tout au long de ce travail. Je tiens aussi à les remercier pour leurs encouragements répétés au cours de la rédaction de ce manuscrit. Un grand merci aussi à David Maurin qui m'a accompagné pendant mes séjours à la salle d'infrarouge. Je le remercie pour son soutien et sa bonne humeur qui ont rendu ses séjours bien plus agréables.

Un grand merci à Pierre Sans ingénieur informaticien à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Sa maintenance permanente de JANUS m'a permis de lancer mes calculs dans les meilleures conditions. Un grand merci aussi au HPC@LR de l'université de Montpellier. Ce travail aurait du mal à aboutir sans le temps de calcul qui m'a été accordé sur leurs clusters.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble du personnel du bâtiment 11 pour l'accueil

et la bonne ambiance, mais aussi pour leur aide que cela soit au niveau scientifique ou administratif. Merci à : E. Anglaret, L. Firelj, S. Tahir, T. Michel, R. Aznar, N. Izard, E. Gaufres, V. Jourdain, F. Henn, R. Metz, J. -C. Art, T. Rabearivelo, A. Gabillard.

Mes remerciements s'adressent aussi aux collègues non permanents du Laboratoire Charles Coulomb. Plus particulièrement, je voudrais remercier chaleureusement Khadija, Lérays, Fernando, Hajer, Vânia, Ana, Deniz, Lurayni, Léonard, Loïc. Bien plus que des collègues, vous êtes devenus des amis pour moi. Je vous remercie pour votre sympathie et votre bonne humeur. Je n'oublierai jamais les moments qu'on a partagé dans le bureau des thésards.

Un merci tout particulier à mon collègue de Bureau à Meknès Abdelmajid Aït Abdelkader. Abdelmajid je n'ai pas de mots pour décrire ma reconnaissance envers toi. tu as été toujours disponible pour t'occuper de mes nombreuses procédures administratives à Meknès lors de mon séjour en France. Tu le faisais toujours avec le sourire en me répétant la phrase : "ne t'inquiète pas, je m'en occupe". J'ai envie de dire que c'est un honneur pour moi d'avoir un ami avec tant de qualités humaines. Merci !

Un merci du fond du cœur à Salma et à Hatim. Bien que la distance nous séparait, vous étiez toujours là pour moi. Vos prières et vos encouragements m'ont permis de survivre les plus durs moments de ma thèse. Je veux juste vous remercier de m'avoir appris le vrai sens de l'amitié.

Et comme il est coutume de garder le meilleur pour la fin, mes profonds remerciements et ma grande reconnaissance s'adressent à mes parents et à ma petite sœur. Je ne pouvais jamais arriver là où j'en suis maintenant sont vos prières et votre soutien. Je sais que mon absence a été longue et j'espère pouvoir un jour rattraper le retard accumulé. Néanmoins, sachez que vous êtes toujours avec moi peu importe où je suis. Ce mémoire est dédié à vous.

Introduction générale

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNT) ont des diamètres typiques entre 0.4 et 2 nm. Ils peuvent ainsi encapsuler des molécules variées. L'encapsulation est une stratégie pour donner des fonctionnalités nouvelles aux nanotubes. En effet, dans ces nanotubes hybrides, les propriétés physiques des molécules sont supposées être très influencées par le confinement nanométrique. Historiquement, l'étude de l'encapsulation dans les nanotubes a d'abord porté sur l'insertion de molécules de C_{60} . On parle de *peapods*[1]. Le rôle des interactions π - π entre les C_{60} et les nanotubes a été mis en avant pour expliquer la stabilisation des structures hybrides. Des simulations et des études expérimentales ont ensuite montré que ce confinement unidimensionnel peut conduire à des transitions de phases et à l'émergence de phases confinées qui n'existent pas dans la nature. On peut citer par exemple les travaux de Guan et collaborateurs sur les structures polymorphiques d'iode et leurs transitions de phase lorsque celles-ci sont confinées dans des SWCNTs[2].

Dans ce contexte, l'encapsulation de molécules organiques dans les SWCNTs suscite un intérêt significatif de la communauté scientifique avec pour perspectives la modulation des propriétés physiques de la matrice hôte et des espèces encapsulées. Des applications prometteuses sont envisagées dans le domaine de l'optoélectronique et de la spintronique[3]. Le premier avantage de l'encapsulation de molécules organiques par rapport à une fonctionnalisation externe des parois des nanotubes est de pouvoir s'affranchir de leur faible stabilité. En effet, le nanotube protège les molécules organiques encapsulées de la photodégradation et d'interactions néfastes avec des espèces réactives[4, 5]. Le second avantage de l'utilisation des nanotubes comme nanocontainer est leurs robustesses thermique et mécanique, ce qui est précieux si on vise à terme l'élaboration de dispositifs nano- ou micro-électroniques.

Dans ce cadre, les oligomères conducteurs représentent une des familles de molécules organiques encapsulées les plus étudiées[6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18] à cause de leurs propriétés de π -conjugaison. Au niveau fondamental, des résultats récents démontrent des propriétés optiques non linéaires remarquables[19] (interactions dipole-dipole), ou encore des effets de diffusion Raman géante après confinement unidimensionnel de colorants organiques dans les nanotubes[20].

Un système modèle privilégié est les oligothiophenes (et dérivés) où la π -conjugaison

entre les molécules de thiophènes, à l'état cristallin, donne au système des propriétés optiques non linéaires et une conductivité électrique intrinsèque[21]. Des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) suggèrent que la structure des espèces insérées est conditionnée par le confinement unidimensionnel dans la cavité centrale du nanotube[22, 23]. De plus, d'autres auteurs rapportent par exemple que des effets optiques originaux sont attendus dans le cas de l'insertion des terthiophènes dans les SWNTs[17]. Enfin, des calculs d'énergie totale suggèrent que les interactions entre les molécules et les parois des nanotubes sont supérieures aux interactions entre les molécules[15].

Ainsi, pour avancer sur la compréhension des propriétés physiques des nanotubes hybrides, l'ensemble des résultats déjà obtenu pointe comme paramètre critique la relation entre la taille du nanotube et l'organisation des espèces encapsulées. Dans la littérature, les résultats sont obtenus en grande partie soit par une approche théorique, soit par une approche expérimentale.

Dans ce travail, j'ai cherché à développer des modélisations de nanotubes hybrides qui puissent être confrontées de façon systématique à des expériences au laboratoire afin d'établir des critères simples et robustes permettant de caractériser l'encapsulation. Je me suis intéressé plus précisément à la modélisation des spectres de vibration infrarouge des nanotubes hybrides après encapsulation avec des quaterthiophènes présentant un fort caractère 1D, puis avec des phthalocyanines à géométrie 2D. Centrer ce travail de recherche autour de la spectroscopie infrarouge présente un double avantage : (i) les signatures infrarouges des oligomères conducteurs présentent expérimentalement des variations de moments dipolaires dynamiques importantes. (ii) La modélisation des spectres infrarouges est envisageable avec des temps de calcul raisonnables, contrairement à la modélisation du Raman résonnant dans ces systèmes.

Ce manuscrit est organisé en trois grandes parties présentant les différents aspects nécessaires à la modélisation de la réponse vibrationnelle infrarouge des systèmes, ainsi que leur application pour l'étude des deux systèmes hybrides modèles qui ont été considérés.

La première partie de ce mémoire est divisée en deux chapitres. Le chapitre 1 introduit les propriétés physiques des nanotubes de carbone en mettant l'accent sur les propriétés vibrationnelles. Ainsi, nous discutons des différentes approches utilisées pour étudier le profil vibrationnel, en montrant que certains aspects peuvent être déterminés par analogie avec le graphène, tandis que d'autres nécessitent un raisonnement plus particulier aux nanotubes. Les principaux modes Raman et infrarouge sont aussi discutés. Dans le chapitre 2, une synthèse bibliographique sur la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec des molécules organiques est présentée. Nous illustrons les différents travaux théoriques et expérimentaux s'intéressant à ce sujet, avant de parler de la fonctionnalisation avec les oligothiophènes et les phthalocyanines.

La deuxième partie de ce mémoire, divisée en trois chapitres (chapitre 3 à 5), détaille

les bases théoriques nécessaires à la modélisation de la dynamique vibrationnelle d'un système moléculaire. Dans le chapitre 3, nous introduisons les méthodes *ab initio* et plus particulièrement la DFT. Nous parlons aussi de quelques aspects techniques de cette approche comme les bases de développement et les pseudopotentiels, avant d'exposer quelques limitations et les solutions pour y remédier afin de bien décrire la physique des systèmes considérés. Dans le chapitre 4, la théorie des phonons est rappelée. La théorie de l'absorption infrarouge est présentée dans le chapitre 5. Nous discutons ici des grandeurs nécessaires à la modélisation de la réponse infrarouge, ainsi que des obstacles posés par les systèmes étudiés en proposant des approximations pour les contourner.

La troisième partie de ce mémoire est dédiée à l'étude de l'encapsulation d'oligomères conjugués dans les nanotubes de carbone. Les chapitres 6 à 8 s'intéressent au confinement des diméthyl-quaterthiophènes dans les nanotubes. Le chapitre 6 présente succinctement la stratégie utilisée pour identifier la méthode de calcul la mieux adaptée pour simuler les spectres infrarouges des nanotubes hybrides. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation des méthodes empiriques et de la DFT sont discutés. Le chapitre 7 présente l'apport des résultats théoriques obtenus dans mon travail pour la compréhension de la dépendance entre confinement et structure des nanotubes hybrides. Enfin, le chapitre 8 présente des résultats originaux qui compare la modélisation DFT des spectres infrarouges des systèmes hybrides en fonction de la taille du nanotube avec les données expérimentales. Les différents types d'interaction entre les molécules et les nanotubes (effet de diamètre, compétition d'interaction molécule/molécule avec molécule/nanotube, comparaison entre encapsulation et empilement en π) sont appréhendés. Finalement, dans un dernier chapitre (chapitre 9) nous verrons comment nos calculs théoriques apportent des résultats précieux pour l'étude de l'encapsulation d'un autre type de molécules conjuguées (les phthalocyanines) dans les nanotubes.

Première partie :
**Propriétés physiques des nanotubes
de carbone et leur processus de
fonctionnalisation**

Chapitre 1

Les nanotubes de carbone

1.1 Introduction

La synthèse des fullerènes en 1985 par la méthode de l’arc électrique[24] a encouragé les scientifiques à s’intéresser aux nanomatériaux à base de carbone. La communauté scientifique a réalisé à ce stade que le carbone pouvait se mettre sous plusieurs formes, en plus du diamant et du graphite, chacune présentant des propriétés uniques qui lui sont intrinsèques. Ainsi, quelques années plus tard, en utilisant la même méthode de synthèse que pour les fullerènes, Iijima a trouvé que les échantillons obtenus contenaient une variété de structures graphitiques fermées, parmi lesquelles des nanotubes de carbone[25]. Ces nanotubes se mettaient sous la forme de plusieurs cylindres coaxiaux avec des diamètres internes de l’ordre du nanomètre, et des diamètres externes pouvant atteindre des dizaines de nanomètres. Ils ont été appelés par la suite “nanotubes de carbone multifeuillets” (*multi-walled carbon nanotubes*). Le grand intérêt porté pour ces nouvelles structures tubulaires a conduit, deux ans plus tard, à la synthèse des “nanotubes de carbone monofeuillets” (*single-walled carbon nanotubes*)[26, 27]. L’obtention des nanotubes de carbone monofeuillets s’est avérée être une étape clé pour le développement de la recherche dans le domaine des nanotubes de carbone. En effet, les prédictions théoriques peuvent être plus facilement testées sur cette structure simple.

Dans ce chapitre nous allons rappeler quelques généralités sur les propriétés physiques des nanotubes utiles au lecteur pour la compréhension du manuscrit. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés vibrationnelles des nanotubes monofeuillets qui sont ensuite utilisées pour l’étude des nanotubes hybrides.

1.2 Propriétés structurales des nanotubes de carbone

1.2.1 Liaisons chimiques entre atomes de carbone

Pour bien comprendre la structure et les propriétés des nanotubes de carbone, les différents types d'hybridation du carbone doivent d'abord être examinés. Un atome de carbone possède six électrons avec deux d'entre eux remplissant l'orbitale $1s$. Les quatre électrons restants remplissent les orbitales sp^3 , sp^2 ou sp formées, respectivement, par l'hybridation de l'orbitale $2s$ avec trois, deux ou une orbitale $2p(2p_x, 2p_y, 2p_z)$. Ces différents types de liaisons conditionnent les formes allotropiques du carbone, à savoir le diamant, le graphite, les nanotubes ou les fullerènes. (figure (1.1))

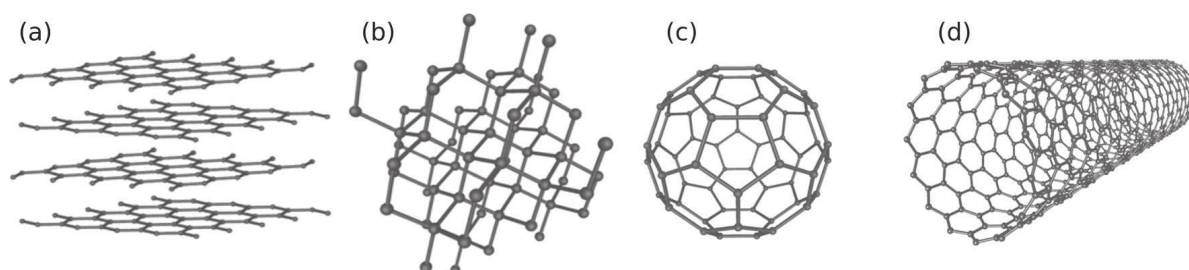


FIGURE 1.1 – Formes allotropiques du carbone : (a) graphite, (b) diamant, (c) fullerène, (d) nanotube de carbone.

Dans le diamant[28], les quatre électrons de valence de chaque atome de carbone occupent les orbitales hybrides sp^3 et créent quatre liaisons covalentes équivalentes σ pour connecter quatre autres atomes de carbone dans les quatre directions tétraédriques. Cette structure tridimensionnelle dite d'interverrouillage fait du diamant le matériau le plus dur connu à ce jour. Les électrons du diamant ne formant que des liaisons covalentes σ , et pas de liaisons délocalisées π , le rendent électriquement isolant. Ces électrons absorbent la lumière dans la région de l'ultraviolet, mais pas dans la région du visible ou de l'infrarouge, ce qui fait que le diamant pur apparaît clair pour l'œil humain. Le diamant a également un indice de réfraction élevé (entre 2.401 et 2.451), ainsi qu'une très haute conductivité thermique.

Dans le graphite [29], trois électrons périphériques de chaque atome de carbone occupent les trois orbitales hybrides planes sp^2 pour former trois liaisons σ dans le plan, avec une orbitale π (p_z) hors du plan (figure (1.2)). Ceci conduit à un réseau hexagonal plan. Les forces de van der Waals maintiennent les feuillets du réseau hexagonal parallèles les uns aux autres avec un espacement de 0.34 nm. La liaison σ a une longueur de 0.14 nm et une énergie égale à 420 kcal/mol pour une configuration sp^2 , et une longueur de 0.15 nm et une énergie égale à 360 kcal/mol dans le cas d'une configuration sp^3 (diamant). Par conséquent, la liaison σ du graphite est plus forte dans le plan que celle du diamant. En outre, l'orbitale π hors du plan (électron) est répartie sur le plan de graphite, le rendant

thermiquement et électriquement plus conducteur. L'interaction de cet électron π avec la lumière, est la cause de la couleur noire du graphite.

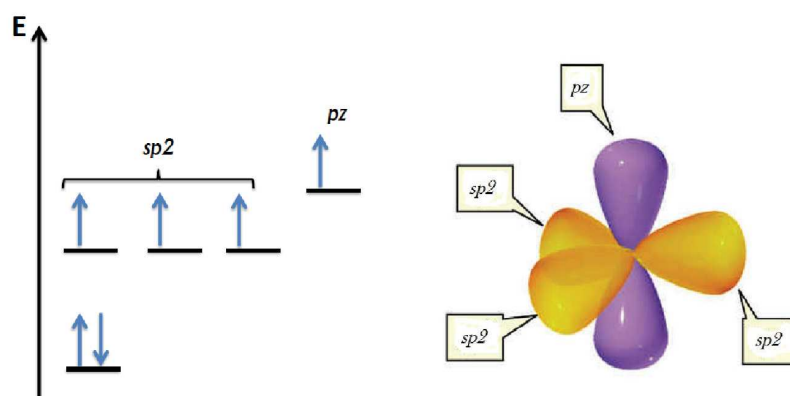


FIGURE 1.2 – Hybridation sp^2 de l'atome de carbone

Un nanotube de carbone peut être considéré comme un cylindre creux formé par enroulement des feuilles de graphite (graphène). La liaison dans les nanotubes est essentiellement de type sp^2 . Cependant, la courbure circulaire causera un confinement quantique et une hybridation $\sigma - \pi$ dans laquelle les trois liaisons σ sont légèrement hors du plan. Par compensation, l'orbitale π est plus délocalisée à l'extérieur du tube. Cela rend les nanotubes mécaniquement plus résistant, électriquement et thermiquement plus conducteur, et chimiquement et biologiquement plus actif que le graphite. De plus, la structure des nanotubes de carbone peut comporter des défauts topologiques, comme la création de pentagones et d'heptagones qui s'incorporent dans le réseau hexagonal, conduisant à une redistribution des électrons π dans le tube.

Les molécules de fullerènes (C_{60}) sont faites de 20 hexagones et 12 pentagones[24]. La liaison est également de type sp^2 , bien qu'elle soit mélangée avec un caractère sp^3 en raison de la forte courbure. La structure des molécules de fullerènes est responsable de plusieurs propriétés intéressantes. En particulier, des transitions métal-isolant, des corrélations magnétiques inhabituelles, de nombreuses propriétés électroniques et optiques, et la possibilité de fonctionnalisation chimique rendent les fullerènes largement exploités pour des applications électroniques, chimiques, optiques, biologiques et médicales.

1.2.2 Principe de chiralité

De nombreuses études se sont intéressées à la caractérisation des nanotubes de carbone. Expérimentalement, ces systèmes sont sondés classiquement en utilisant plusieurs techniques :

- Les techniques d'imagerie telles que la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique

(AFM), et la microscopie à effet tunnel (STM) (figure (1.3)).

- Les techniques structurales telles que la diffraction des rayons X (XRD).
- Les spectroscopies vibrationnelles et en particulier la diffusion Raman qui est résonnante dans le cas des nanotubes monofeuillets.

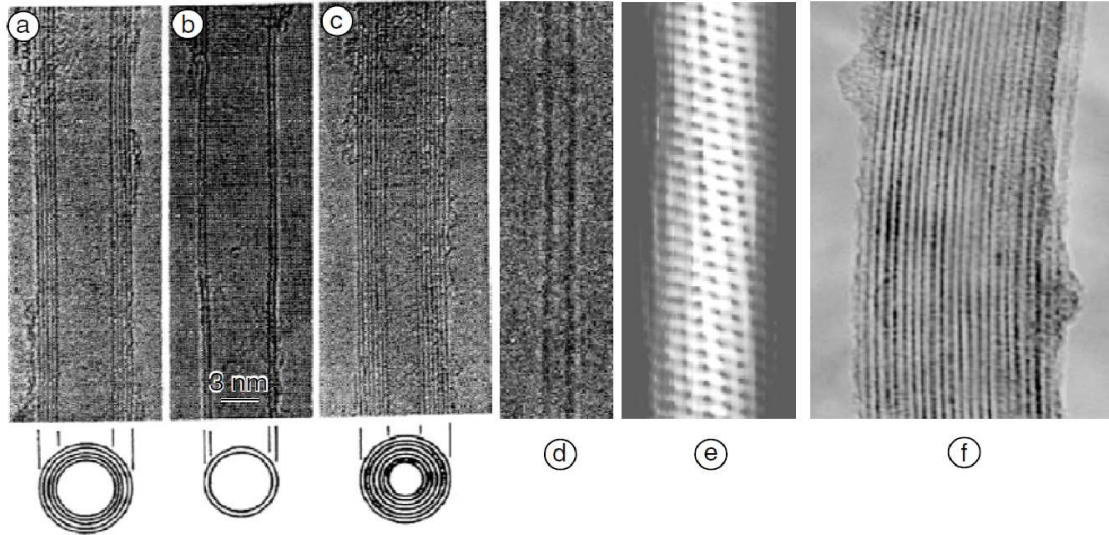


FIGURE 1.3 – (a),(b) et (c) : images de TEM de trois nanotubes de carbone multifeuillets découverts par Iijima en 1991[25]; (d) : image de TEM d'un nanotube de carbone monofeuillet découvert par Iijima et al. en 1993[26, 27]; (e) : une image STM d'un nanotube de carbone monofeuillet; (f) : image de TEM de nanotubes de carbone monofeuillet en faisceau reportée par Thess et al. en 1996[30]

D'un point de vue fondamental, un nanotube de carbone monofeuillet peut être visualisé comme un cylindre creux, formé par l'enroulement d'un plan de graphène. Il peut être caractérisé d'une manière unique par un vecteur \mathbf{C}_h , appelé vecteur chiral, défini à partir d'une combinaison linéaire des vecteurs de base \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 du plan de graphène (figure (1.4))[31],

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, (n, m) \in \mathbb{N}^2. \quad (1.1)$$

Le vecteur \mathbf{T} , dit vecteur de translation, est orthogonal au vecteur chiral \mathbf{C}_h . Il forme avec ce dernier une base propre $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$ du nanotube de carbone. Le vecteur de translation peut être exprimé dans la base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ du plan de graphène comme suit :

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2. \quad (1.2)$$

La condition d'orthogonalité entre le vecteur \mathbf{C}_h et le vecteur \mathbf{T} ($\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$), conduit à la détermination des paramètres t_1 et t_2 en fonction des indices chiraux :

$$t_1 = \frac{(n + 2m)}{d_r}, \quad (1.3)$$

$$t_2 = \frac{-(m + 2n)}{d_r}, \quad (1.4)$$

où d_r est le plus grand diviseur commun (pgcd) entre $n + 2m$ et $m + 2n$.

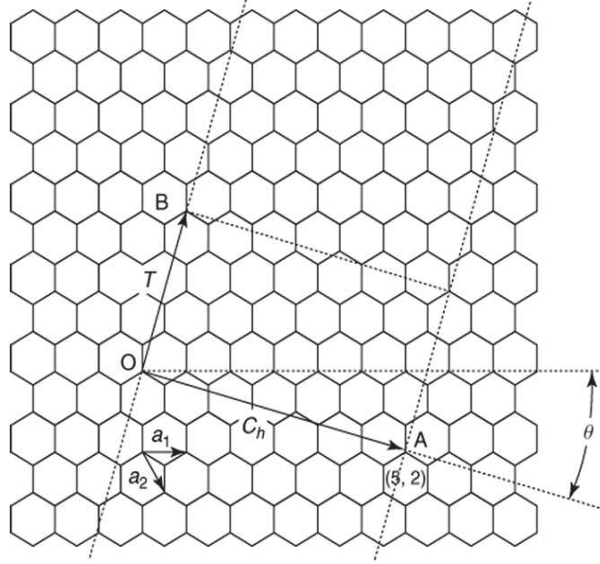


FIGURE 1.4 – Un nanotube (n, m) est formé par l'enroulement d'un plan de graphène le long du vecteur chiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, où \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs unitaires du plan de graphène. Le nanotube peut aussi être caractérisé par son angle chiral θ qui est calculé par rapport à \mathbf{a}_1 . La figure illustre l'exemple d'un nanotube $(5, 2)$.

Ainsi, le nanotube de carbone est construit par enroulement de la feuille de graphène de telle sorte que les deux points extrêmes du vecteur \mathbf{C}_h soient superposés. Ce tube est désigné en tant que tube (n, m) et son diamètre D est donné par la relation :

$$D = |\mathbf{C}_h|/\pi = a(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi, \quad (1.5)$$

où $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ est le paramètre de maille du réseau de graphène, avec

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}\right); \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}\right). \quad (1.6)$$

Les tubes avec $n = m$ sont appelés tubes armchair et ceux avec $m = 0$ tubes zigzag. Les autres sont appelés tubes chiraux avec un angle chiral, θ , définie comme étant l'angle entre le vecteur chiral \mathbf{C}_h et la direction zigzag \mathbf{a}_1 :

$$\theta = \arctan[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \quad (1.7)$$

θ varie de 0° , angle correspondant aux nanotubes zigzag ($m = 0$), à 30° , angle correspondant aux nanotubes armchair ($m = n$).

Il est utile à ce stade de définir les vecteurs du réseau réciproque du nanotube de

carbone. La base du réseau de graphène est définie dans l'espace réciproque par deux vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 (figure (1.5)) en utilisant les relations d'orthogonalité réseau direct/réseau réciproque. On obtient alors :

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right); \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (1.8)$$

Ainsi, le paramètre de maille du réseau de graphène est égale à $4\pi/\sqrt{3}a$ dans l'espace réciproque.

Tandis que les vecteurs \mathbf{C}_h et \mathbf{T} constituent la base du nanotube de carbone dans le réseau direct, sa base dans le réseau réciproque est formée par deux vecteurs \mathbf{K}_1 et \mathbf{K}_2 définis respectivement le long de la circonférence et l'axe du nanotube. Ces vecteurs sont obtenus par relation d'orthogonalité par rapport aux vecteurs de base du réseau direct selon :

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 &= 2\pi; & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 &= 0, \\ \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 &= 0; & \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (1.9)$$

Des équations (1.9) on peut écrire \mathbf{K}_1 et \mathbf{K}_2 en fonction des vecteurs de base du réseau réciproque du graphène comme suit :

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2); \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) \quad (1.10)$$

Où N est le nombre d'atomes de carbone dans la maille élémentaire du nanotube.

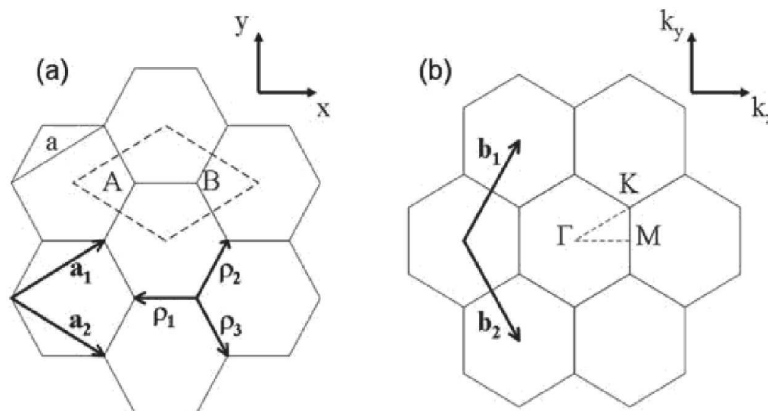


FIGURE 1.5 – (a) Représentation d'un réseau de graphène dans l'espace réel. La maille élémentaire est entourée par des tirets contenant deux atomes A et B. Les vecteurs ρ_j connectent les atomes de carbone avec leurs proches voisins. (b) Représentation d'un plan de graphène dans l'espace réciproque avec deux vecteurs unitaires \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 . Les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin (Γ, K, M) sont aussi montrés.

La constante du réseau et la distance inter-tubes sont nécessaires pour générer respectivement un nanotube monofeuillet, un faisceau de nanotubes ou un nanotube multi-feuillet. La plupart des mesures expérimentales et des calculs théoriques ont montré que, en moyenne, la longueur de la liaison C-C : $d_{cc} = 0.142$ nm et $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 0.246$ nm. La distance inter-tubes est $d_{tt} = 0.34$ nm[31]. Ainsi les équations (1.1) à (1.6) peuvent être utilisées pour modéliser les différentes structures des nanotubes et interpréter les résultats expérimentaux. La figure (1.6) illustre des exemples de modèles de nanotubes.

La chiralité (n,m) d'un nanotube conditionne ses propriétés physiques. Dans les sections suivantes nous allons nous intéresser à cette corrélation directe entre la chiralité et les propriétés électroniques, optiques et vibrationnelles d'un nanotube de carbone.

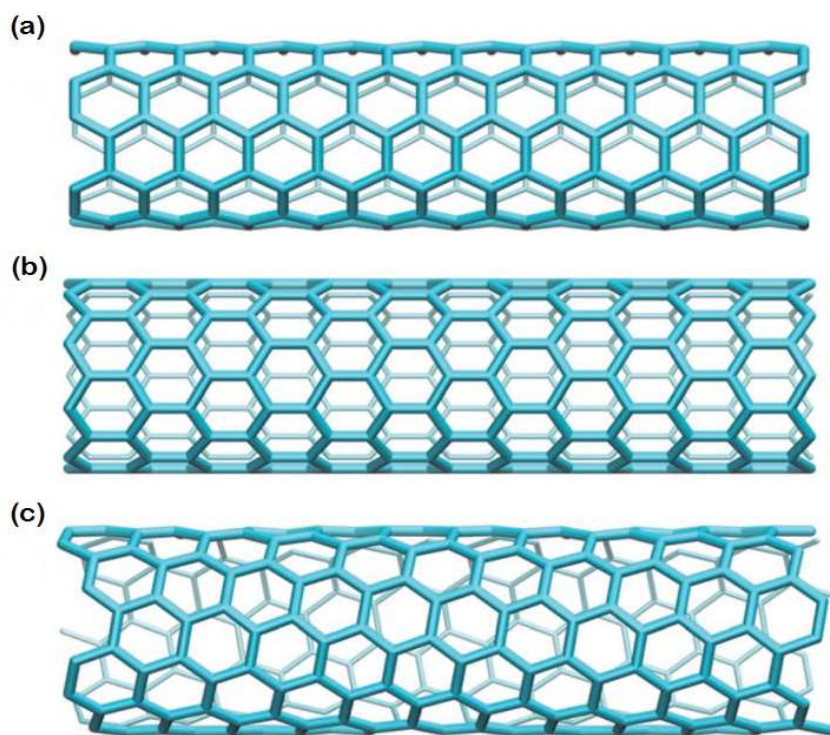


FIGURE 1.6 – En enroulant une feuille de graphène suivant des directions différentes, les trois types de nanotubes peuvent être obtenus : (a) armchair (n,n) , (b) zigzag $(n,0)$ et (c) chiral (n,m) où $n > m \geq 0$ par définition[32].

1.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques ont reçu la plus grande attention dans la recherche fondamentale et les applications des nanotubes de carbone. Leurs tailles extrêmement petites et leurs structures symétriques permettent des effets quantiques et des propriétés électroniques et magnétiques remarquables. Plusieurs calculs théoriques [33, 34, 35] et mesures expérimentales [36, 37, 38, 39, 40, 41] ont confirmé de nombreuses propriétés

électroniques, comme par exemple, la caractéristique “fil quantique” d’un nanotube de carbone, ainsi que le caractère métallique ou semiconducteur qui peut le caractériser.

1.3.1 Système de base : le graphène

Utilisant des modèles simples[33, 34, 35], les propriétés électroniques d’un nanotube de carbone peuvent être dérivées de la relation de dispersion d’un plan de graphène. Généralement, les propriétés de transport électronique sont déterminées par les électrons (trous) proches du niveau de Fermi, puisque ces électrons ont un accès facile aux états électroniques inoccupés (occupés). Dans le graphène, les orbitales π (p_z), qui sont proches du niveau de Fermi, sont responsables des propriétés de transport par la formation d’états délocalisés.

La structure de bandes du graphène dérivée des orbitales π peut être calculée dans le cadre de l’approximation des liaisons fortes[42]. Pour se faire, nous avons besoin de résoudre l’équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.11)$$

où H est l’Hamiltonien, Ψ est la fonction d’onde totale, et E est l’énergie des électrons dans les orbitales π du graphène. Dans un système périodique comme le graphène, la fonction d’onde totale peut être écrite comme combinaison linéaire de fonctions de Bloch ϕ_α , qui ont la périodicité du réseau. Dans l’approximation des liaisons fortes, ϕ_α est représentée comme une combinaison linéaire de fonctions d’ondes localisées sur chaque atome, ou fonctions d’onde atomiques. Puisqu’on a considéré que les orbitales π issues des orbitales p_z de chaque atome de carbone, et sachant que la maille élémentaire du graphène est constituée de deux atomes A et B non équivalents (figure (1.5-a)), les fonctions de Bloch ϕ_α peuvent être construites à partir des orbitales p_z des atomes A et B de la maille élémentaire sous la forme :

$$\phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} e^{ik \cdot r_\alpha} \chi(r - r_\alpha) \quad (1.12)$$

avec $\alpha=A, B$. N est le nombre total d’atomes du système et $\chi(r)$ est la fonction d’onde de l’orbitale p_z pour un atome de carbone isolé. Par la suite, Ψ dans l’équation (1.11) peut être écrite sous la forme d’une combinaison linéaire

$$\Psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B, \quad (1.13)$$

où C_A et C_B sont des constantes.

En substituant l’équation (1.13) dans l’équation (1.11), l’équation de Schrödinger peut être résolue sous sa forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

avec,

$$H_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | H | \phi_\beta \rangle, S_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle. \quad (1.15)$$

Par soucis de simplicité, le recouvrement entre les fonctions d'ondes des orbitales p_z des différents atomes va être négligé, c'est à dire que $S_{AB} = S_{BA} = 0$ (modèle orthogonal de liaisons fortes). On peut aussi voir que $S_{AA} = S_{BB} = 1$ (les fonctions d'onde sont normalisées). Par la suite l'équation (1.14) devient :

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.16)$$

Cette équation matricielle accepte une solution non triviale si et seulement si :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (1.17)$$

A cause de la symétrie du plan de graphène, on peut voir que $H_{AA} = H_{BB}$ et $H_{AB} = H_{BA}^*$ puisque les atomes A et B sont indiscernables. Ce qui fait que l'équation (1.17) conduit à la solution :

$$E = H_{AA} \pm |H_{AB}| \quad (1.18)$$

En ne considérant que les effets des premiers voisins, les termes H_{AA} et H_{AB} peuvent être évalués pour chaque atome A(B) avec ces trois premiers voisins B(A) en insérant l'équation (1.12) dans l'équation (1.15). Par la suite l'énergie de dispersion dans l'équation (1.18) peut être calculée sous la forme :

$$E = E_0 \pm \gamma_0 \left(1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}\mathbf{k}_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{\mathbf{k}_y a}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\mathbf{k}_y a}{2} \right) \right)^{1/2} \quad (1.19)$$

Pour $\mathbf{k} = (\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$. γ_0 est souvent appelée intégrale de liaisons fortes ou intégrale de transfert, elle mesure l'interaction d'échanges entre un atome et ses proches voisins.

Dans l'équation (1.19), le signe négatif représente les bandes de valence du graphène formées par les orbitales π liantes, tandis que le signe positif représente les bandes de conduction formées par les orbitales π^* anti-liantes. La relation de dispersion dans l'équation (1.19) est tracée à la figure (1.7) le long des points de haute symétrie dans l'espace réciproque avec $E_0 = 0$. La surface de l'énergie de dispersion est aussi illustrée sur la même figure. La grande particularité de l'énergie de dispersion du graphène se manifeste

sur les six points K dans la zone de Brillouin, où la bande de valence et la bande de conduction se rencontrent pour que le gap ne soit nul qu'au niveau de ces points. Il faut aussi noter que deux points K (K et K') ne sont pas équivalents à cause de la symétrie (ils sont originaires de deux atomes non équivalents de la maille élémentaire dans l'espace réel). Le contour circulaire autour de chaque point K dans la figure (1.7) indique la dispersion conique aux alentours de ce point.

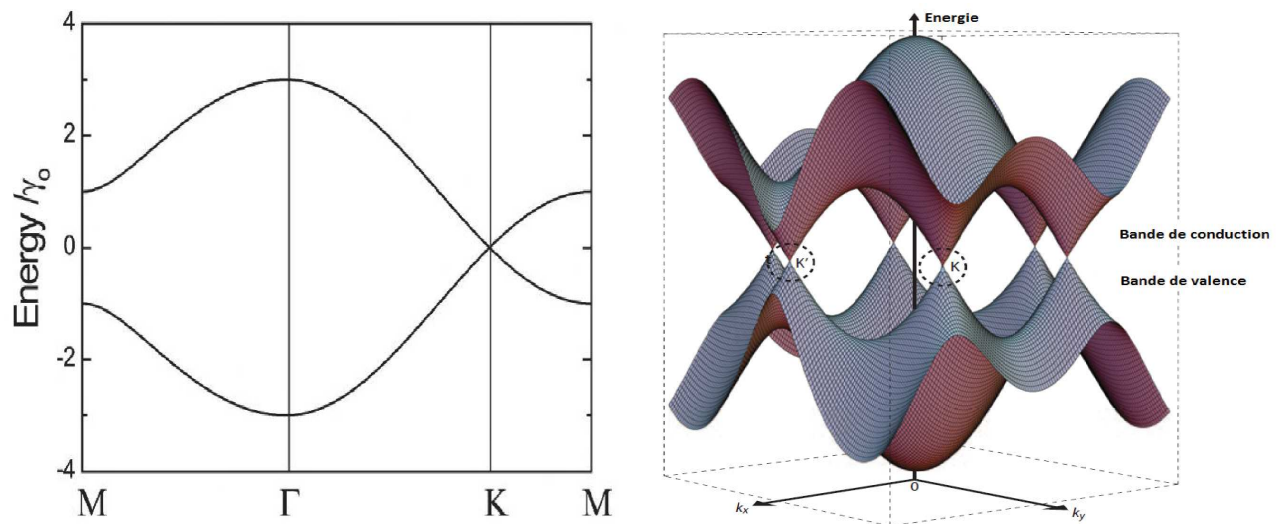


FIGURE 1.7 – A gauche : Courbes de dispersion du graphène selon les points de haute symétrie de la figure (1.5-b). A droite : Structure de bandes du graphène près du niveau de Fermi. Les bandes de valence et de conduction se croisent aux points K et K' [43].

1.3.2 Cas des nanotubes de carbone

Puisqu'un nanotube de carbone peut être considéré comme un plan de graphène enroulé sur lui-même, sa structure de bandes peut être construite à partir de celle du graphène en imposant des conditions aux limites appropriées le long du nanotube. Si on considère le nanotube comme étant un long cylindre infini, il y a deux vecteurs d'onde qui lui sont associés dans la base ($\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$). Le vecteur d'onde \mathbf{k}_{\parallel} , parallèle à l'axe du nanotube, qui est continu puisque le nanotube est considéré infini. Le vecteur d'onde \mathbf{k}_{\perp} , le long de la circonférence du nanotube, qui doit satisfaire à une condition aux limites périodiques (la fonction d'onde se répète lorsqu'elle effectue une rotation de 2π autour du nanotube) :

$$\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi l, \quad (1.20)$$

où l est un entier. Cette condition périodique quantifie les valeurs permises de \mathbf{k}_{\perp} pour les nanotubes de carbone. Ainsi, la structure de bandes unidimensionnelle du nanotube peut être obtenue à partir de coupes transversales de l'énergie de dispersion du graphène

bidimensionnel avec ces états permis de \mathbf{k}_\perp comme montré dans la figure (1.8-a). La méthode suivie pour obtenir la structure de bandes des nanotubes se nomme méthode de repliement de zone. Chaque coupe transversale correspond à une bande unidimensionnelle. Ainsi, la structure de bandes des nanotubes de carbone est déterminée par l'espacement entre les états permis de \mathbf{k}_\perp et leurs angles par rapport à la surface de la zone de Brillouin du graphène, qui sont régis par le diamètre et la chiralité des nanotubes.

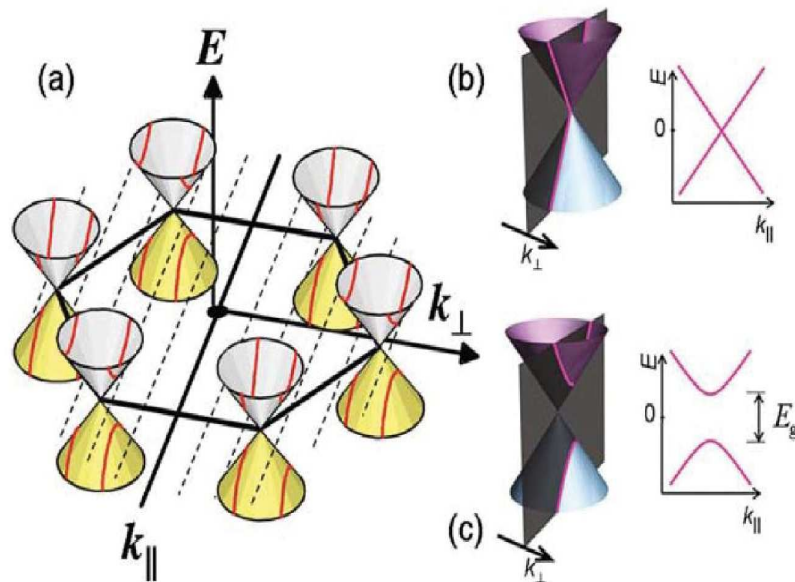


FIGURE 1.8 – (a) Energie de dispersion conique aux points K de la première zone de Brillouin. Les états permis de \mathbf{k}_\perp dans le nanotube sont représentés en pointillés. La structure de bandes du nanotube est obtenue par des coupes transversales comme indiqué. Un zoom sur l'énergie de dispersion au voisinage d'un point K est montré avec une coupe par un état permis de \mathbf{k}_\perp , et l'énergie de dispersion unidimensionnelle résultante est illustrée pour : (b) un nanotube métallique et (c) un nanotube semiconducteur[44].

La structure de bandes près du niveau de Fermi conditionne les propriétés de transport. Elle est définie par les états permis de \mathbf{k}_\perp qui sont très proches des points K . Lorsque les états permis de \mathbf{k}_\perp passent directement sur les points K comme dans la figure (1.8-b), l'énergie de dispersion montre deux bandes linéaires se croisant au niveau de Fermi sans aucun gap. Cependant, lorsque les états permis de \mathbf{k}_\perp passent à côté des points K comme dans la figure (1.8-c), alors il y a création de deux bandes unidimensionnelles et paraboliques avec un gap d'énergie entre elles. Par conséquent, on peut s'attendre à deux différents types de nanotubes dépendants de la chiralité de ces derniers : des nanotubes métalliques sans aucun gap d'énergie (figure (1.8-b)), et des nanotubes semiconducteurs avec gap d'énergie (figure (1.8-c)).

L'équation (1.20) conduit à la condition suivante, qui traduit le caractère métallique des nanotubes de carbone :

$$(n - m) = 3l. \quad (1.21)$$

Cette équation suggère qu'un tiers des nanotubes de carbone est métallique (avec $(n - m) \bmod 3 = 0$) et deux tiers sont semiconducteurs (avec $(n - m) \bmod 3 \neq 0$). Le gap d'énergie d'un nanotube semiconducteur est donné par l'équation suivante :

$$E_g = 2d_{cc}\gamma_0/D \quad (1.22)$$

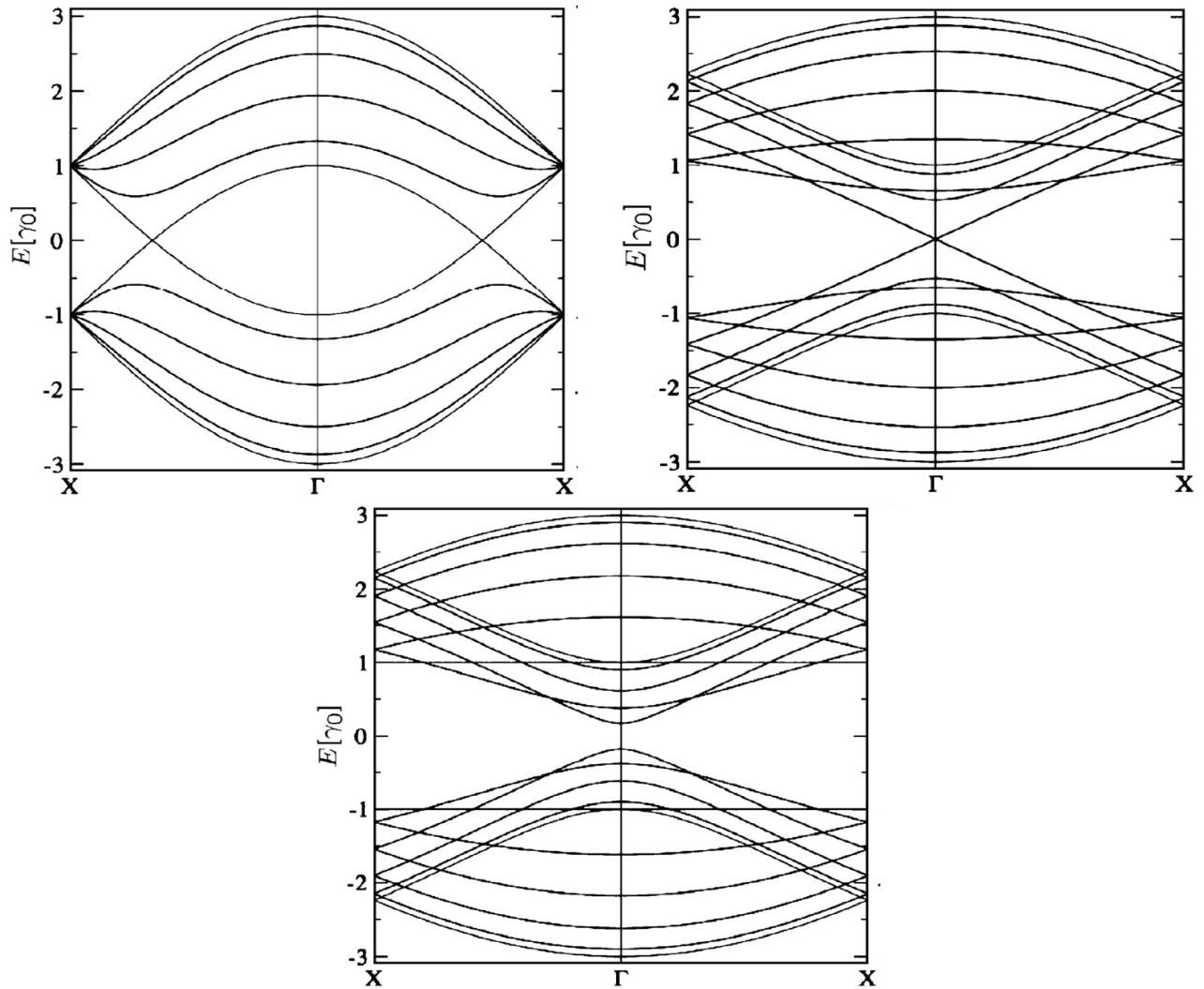


FIGURE 1.9 – Structures de bandes d'un nanotube : En haut : nanotube armchair (5, 5) et nanotube zigzag (9, 0). En bas : nanotube zigzag (10, 0) obtenues par la méthode de repliement de zone[45]. Γ et X sont respectivement le centre et le bord de la première zone de Brillouin. Le niveau de Fermi est fixé à zéro. Dans les deux courbes du haut, la bande de valence et de conduction se croisent et le nanotube est métallique. La troisième illustre un gap d'énergie entre ces deux bandes et le nanotube est semiconducteur.

Ainsi, le gap d'un nanotube semiconducteur de diamètre moyen de 1 nm varie approximativement de 0.70 eV à 0.90 eV. La relation (1.22) est en bon accord avec des mesures expérimentales STM sur des nanotubes de carbone monofeuillets[39, 40]. Les mesures STM ont aussi confirmé la densité d'états (DOS) et la structure de bandes déduites de la

relation de dispersion du graphène combinée avec les conditions périodiques tubulaires.

La figure (1.9) illustre les courbes de dispersion de quelques nanotubes de carbone issues de la quantification des vecteurs d'ondes de la zone de Brillouin du graphène, en montrant le caractère métallique et semiconducteur de ces nanotubes.

Cependant, cette approche ne considère pas les effets de courbure dans les nanotubes, ni la réhybridation $\sigma - \pi$. Ces effets ont été traités en utilisant plusieurs approches, dont les méthodes *ab initio*[46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Il a été montré que la réhybridation $\sigma - \pi$ peut ouvrir un petit gap d'énergie ($\simeq 0.02$ eV) pour des nanotubes métalliques de petit diamètre. En effet, une étude STM a confirmé l'existence d'un tel gap pour des nanotubes vérifiant la condition de l'équation (1.21)[49]. Néanmoins, cet effet tend à disparaître rapidement dès que le diamètre du nanotube augmente. En principe, seuls les nanotubes armchair sont intrinsèquement métalliques. Néanmoins, la plupart des auteurs considèrent que la condition sur le caractère métallique $n - m = 3l$ et la structure de bandes sont suffisantes pour discuter les propriétés électroniques des nanotubes.

1.4 Propriétés optiques et optoélectroniques

1.4.1 Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone

Les propriétés optiques et optoélectroniques sont abordées via la structure de bandes où la densité d'états électroniques d'un nanotube de carbone.

En général, la densité d'états électronique peut être calculée en considérant les bandes unidimensionnelles $\epsilon(\mathbf{k})$ comme suit [53] :

$$n(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E} = \frac{2}{L} \sum_i \int \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}_i) \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \right|^{-1} d\mathbf{k}, \quad (1.23)$$

où \mathbf{k}_i sont les solutions de l'équation $E - \epsilon(\mathbf{k}_i) = 0$, L est la longueur de la zone de Brillouin unidimensionnelle et $N(E)$ est le nombre total d'états électroniques par maille élémentaire en dessous d'une énergie donnée E . En utilisant un formalisme de type liaisons fortes, l'équation (1.23) peut être écrite dans le cas des nanotubes sous la forme[53] :

$$n(E) = \frac{2\sqrt{3}}{\pi^2} \frac{d_{cc}}{\gamma_0 D} \sum_{l=-\infty}^{\infty} g(E, \epsilon_l) \quad (1.24)$$

Avec

$$g(E, \epsilon_l) = \begin{cases} |E|/\sqrt{E^2 - \epsilon_l^2} & \text{si } |E| > |\epsilon_l| \\ 0 & \text{si } |E| < |\epsilon_l| \end{cases} \quad (1.25)$$

et,

$$|\epsilon_l| = |3l - n + m| \gamma_0 \frac{d_{cc}}{D} \quad (1.26)$$

On remarque que pour chaque bande unidimensionnelle ϵ_l du nanotube de carbone, la densité électronique $n(E)$ donnée par les équations (1.24) et (1.25) est proportionnelle à $1/\sqrt{E^2 - \epsilon_l^2}$. Ceci fait que $n(E)$ diverge lorsque $|E| = |\epsilon_l|$ donnant lieu à ce qu'on appelle les singularités de van Hove qui sont caractéristiques des systèmes unidimensionnels.

Comme exemple la figure (1.10) montre la densité d'états calculée pour deux nanotubes métalliques (10,10) et (11,8) et un nanotube semiconducteur (12,7). Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV. Les zones à gauche et à droite du niveau de Fermi définissent la bande de valence et la bande de conduction, respectivement.

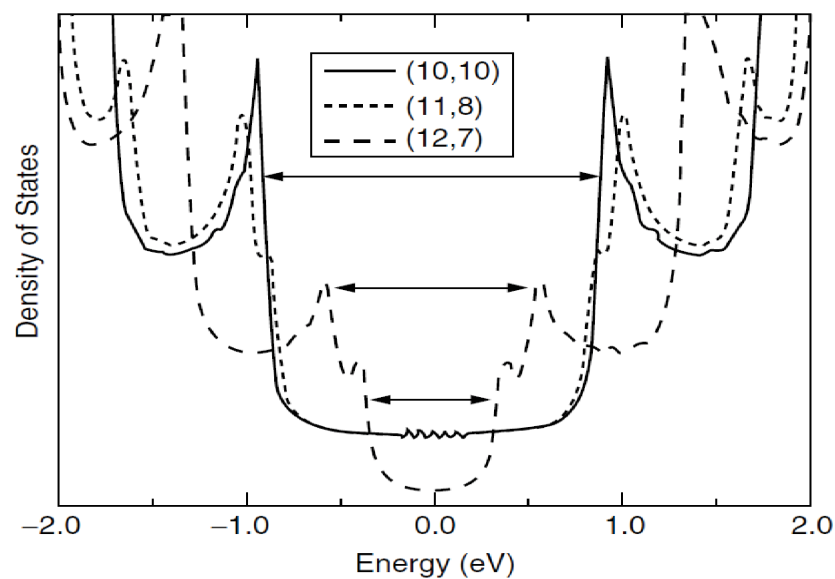


FIGURE 1.10 – Densités d'états calculées pour les nanotubes métalliques (10,10) et (11,8) et le nanotube semiconducteur (12,7) en utilisant l'approche des liaisons fortes. Le niveau de Fermi est fixé à 0 eV.

1.4.2 Transitions optiques dans les nanotubes de carbone

Une transition optique se produit lorsque les électrons sont excités d'un niveau d'énergie à un autre que l'on notera E_{pq} . Les transitions entre bandes symétriques par rapport au niveau de Fermi, données par la règle de sélection $p - q = 0$, requièrent une excitation par lumière polarisée parallèle à l'axe du nanotube. Les autres transitions, données par $p - q \neq 0$, qui correspondent à une excitation polarisée perpendiculairement à l'axe du nanotube n'ont pas été observées sur les spectres optiques. On suppose que leurs intensités sont a priori très faibles. L'énergie correspondante à une transition symétrique $p = q$ pour un nanotube semiconducteur (S) et métallique (M) se définit, en utilisant le modèle des liaisons fortes, par les équations suivantes :

$$E_{pp,S} = 2pd_{cc} \frac{\gamma_0}{D} \quad (1.27)$$

$$E_{pp,M} = 6pd_{cc} \frac{\gamma_0}{D} \quad (1.28)$$

Le nombre p ($p = 1, 2, \dots$) est utilisé pour indiquer l'ordre de valence et de conduction des bandes symétriques par rapport au niveau de Fermi. Il faut noter que $p = 1$ correspond au gap d'énergie d'un nanotube semiconducteur. Ainsi, une carte peut être construite en prenant les valeurs possibles de p et D pour des nanotubes métalliques et semiconducteurs (figure (1.11)).

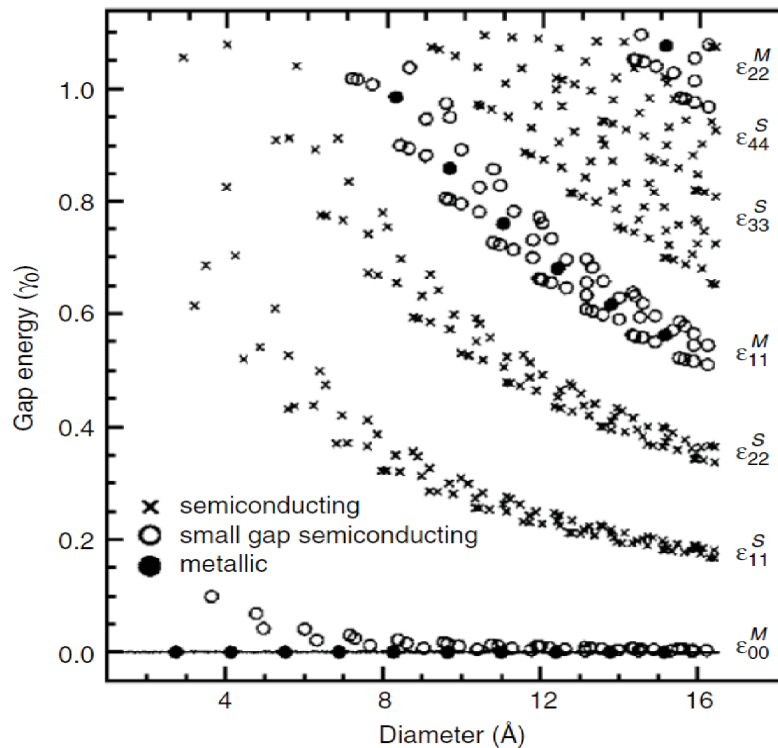


FIGURE 1.11 – Les énergies de transition entre bandes symétriques dans les nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre obtenues dans le cadre du modèle de liaisons fortes[54]. Ce diagramme est aussi connu dans la littérature sous le nom du diagramme de Kataura.

La figure (1.11) prend en compte l'effet de réhybridation $\pi - \sigma$ induit par la courbure des nanotubes. Dans cette figure, l'énergie est en multiple de γ_0 . Des valeurs rapportées de γ_0 varient entre 2.4 et 3.0 eV[55]. Des mesures STM sur des nanotubes individuels ont donné une variation entre 2.45 et 2.7 eV[40, 39]. Tandis que d'autres analyses de spectres optiques ont donné des valeurs entre 2.65 et 2.7 eV[56, 57]. Ces données peuvent fournir des idées sur le domaine spectral dans lequel les nanotubes de carbone sont optiquement actifs. Ceci suggère des applications potentielles des nanotubes de carbone (surtout ceux qui sont semiconducteurs) pour des dispositifs optiques et optoélectroniques. Par exemple, un effet de photoconductivité excitée par laser infrarouge a été observé pour les nanotubes

de carbone semiconducteurs dans des transistors à effet de champ[58]. Ainsi, les nanotubes de carbone semiconducteurs peuvent être utilisés comme des photo-détecteurs infrarouge polarisés dans lesquels le photocourant est une fonction linéaire de l'intensité infrarouge.

Plusieurs études théoriques et expérimentales ont rapporté différents coefficients d'absorption des nanotubes de carbone et une forte dépendance des propriétés optiques non linéaires par rapport au diamètre et à la symétrie des nanotubes[59, 60, 61, 54, 62].

1.5 Propriétés vibrationnelles

Les propriétés couramment dérivées des propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone sont leur diamètre, leur orientation, leur nature métallique ou semiconductrice et même parfois leur chiralité. De toute évidence une analyse détaillée des spectres vibrationnels est précieuse pour sonder ces propriétés physiques. Nous montrerons que certaines caractéristiques vibrationnelles peuvent être déterminées par simple analogie avec le graphène tandis que d'autres nécessitent une compréhension bien plus détaillée.

1.5.1 Courbes de dispersion des phonons des nanotubes de carbone

1.5.1.1 Cas du graphène

Expérimentalement, la courbe de dispersion des phonons du graphite est mesurée par diffusion inélastique des neutrons[63, 64]. D'un point de vue théorique, la courbe de dispersion des phonons du graphène est calculée en utilisant le modèle de constantes de force¹ 4NNFC (*4 nearest neighbors force constants*)[65, 63, 66]. Dans ce modèle, le potentiel décrivant les vibrations des atomes du graphène est déterminé par le calcul des constantes de force Φ d'un atome avec ses quatre plus proches voisins. La considération de quatre proches voisins seulement est justifiée par la convergence rapide des constantes de force vers zéro en dehors de ce domaine[67, 68]. Dans l'approche 4NNFC, le tenseur de constantes de forces décrivant l'interaction entre un atome et son $n^{\text{ème}}$ voisin, avec $n=1,2,3,4$, suivant un axe donné à la forme diagonale suivante :

$$\Phi = \begin{pmatrix} \phi_r^{(n)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(n)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(n)} \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

où $\phi_r^{(n)}$, $\phi_{ti}^{(n)}$ et $\phi_{to}^{(n)}$ représentent respectivement les composantes de la constante de force dans les directions radiale (élongation de liaisons) et tangentielle dans le plan et hors

1. Les notions de constantes de force et de matrice dynamique seront discutées plus en détail dans le chapitre 4 réservé à la théorie des phonons.

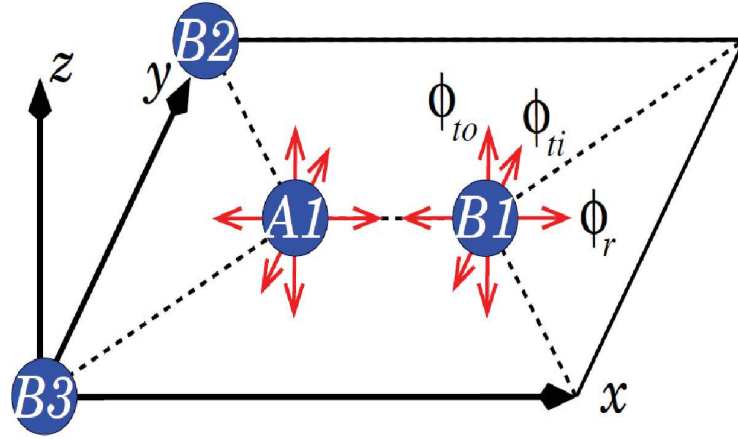


FIGURE 1.12 – L'atome A_1 et ses trois premiers voisins B_p ($p = 1, 2, 3$). ϕ_r , ϕ_{ti} et ϕ_{to} représentent les forces dans les directions radiales et tangentielles dans et hors du plan, respectivement.

du plan (torsion de liaisons) du $n^{\text{ème}}$ plus proche voisin. La direction radiale correspond à la direction de la liaison entre les deux atomes, tandis que les deux directions tangentielles sont perpendiculaires à la liaison (figure (1.12)). Les tenseurs de constante de force pour les proches voisins du même ordre qui ne sont pas situés sur le même axe, sont obtenus par une rotation du tenseur (1.29). Par exemple, connaissant le tenseur $\Phi(A_1; B_1)$ décrivant l'interaction entre l'atome A_1 et son premier voisin B_1 dans la figure (1.12), on peut obtenir le tenseur de constante de force $\Phi(A_1; B_p)$ entre A_1 et ses deux autres premiers voisins B_p ($p=2,3$) à partir du tenseur $\Phi(A_1; B_1)$ par l'opération suivante :

$$\Phi(A_1; B_p) = U_z^{-1}(\theta_p)\Phi(A_1; B_1)U_z(\theta_p) \quad (1.30)$$

Où $U_z(\theta_p)$ est la matrice de rotation autour de l'axe z ,

$$U_z(\theta_p) = \begin{pmatrix} \cos(\theta_p) & \sin(\theta_p) & 0 \\ -\sin(\theta_p) & \cos(\theta_p) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.31)$$

θ_p est l'angle défini par A_1 , B_1 et B_p . La même méthode est utilisée pour déterminer les tenseurs de constantes de force de l'atome A_1 avec ses voisins d'ordre supérieur ($n=2,3,4$).

Les composantes $\phi_r^{(n)}$, $\phi_{ti}^{(n)}$ et $\phi_{to}^{(n)}$ ont été déterminées en les adaptant à des données expérimentales de diffusion inélastique des neutrons[63] et de diffusion Raman[69] du graphite. Par la suite, d'autres valeurs de ces composantes ont été déterminées en utilisant des données théoriques issues de calculs *ab initio*[70, 71]. Ainsi, ces valeurs sont utilisées pour construire les tenseurs (1.29) décrivant l'interaction entre un atome donné (appar-

tenant à la maille élémentaire par exemple) et ses proches voisins n . Ces tenseurs qui seront par la suite utilisés pour reproduire les autres tenseurs, décrivent les interactions entre tous les atomes du plan de graphène en suivant la méthode expliquée ci-dessus. Ceci permet de construire la matrice dynamique du plan de graphène qui conduit à son tour à la courbe de dispersion des phonons de ce dernier. Signalons que des calculs *ab initio* des courbes de dispersion des phonons du graphène ont été effectués par la suite conduisant à un bon accord avec celles issue du modèle de constantes de force[72, 70].

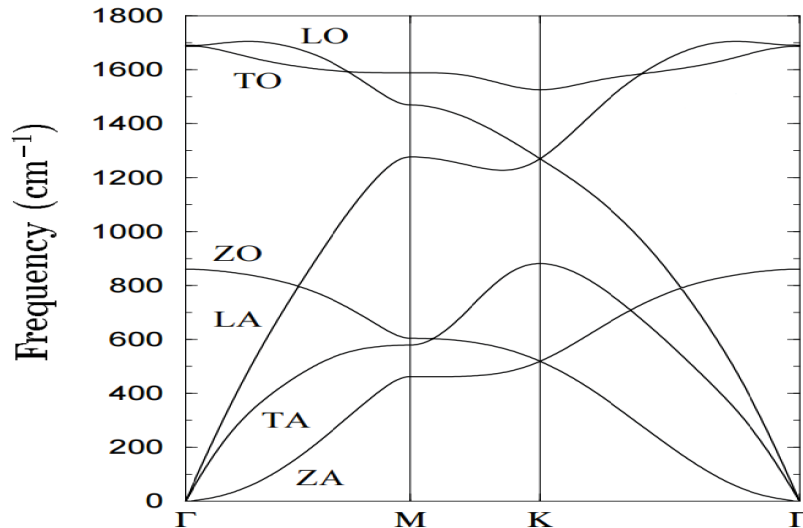


FIGURE 1.13 – Courbes de dispersion des phonons du graphène.[72]

La figure (1.13) illustre les courbes de dispersion de phonons du graphène et présente trois modes acoustiques (LA, TA et ZA), ainsi que trois modes optiques (LO, TO et ZO), respectivement dans les directions longitudinale (L), transverse (T) et hors du plan (Z) du plan de graphène.

1.5.1.2 Cas du nanotube de carbone

Les courbes de dispersion totale des phonons des nanotubes de carbone ne peuvent pas encore être déterminées expérimentalement, car un monocristal de nanotubes n'existe pas. Cependant, comme dans le cas de la dispersion électronique, les courbes de dispersion des phonons du nanotube de carbone peuvent être obtenues par la méthode de repliement de zone des courbes de dispersion des phonons d'un plan bidimensionnel de graphène (figure (1.14-a)).

Cependant, cette méthode reste une approximation qui ne fournit pas toujours les courbes de dispersion correctes des nanotubes de carbone[66, 63], surtout dans la région des basses fréquences. Par exemple, lorsque le plan de graphène est enroulé pour former le nanotube de carbone, le mode acoustique de vibration hors du plan (ZA) qui a une fréquence nulle au point Γ de la zone de Brillouin devient le mode de respiration radiale

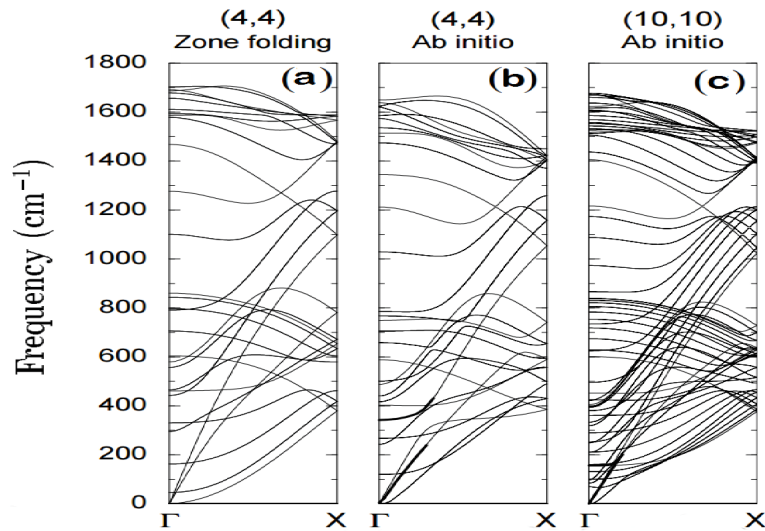


FIGURE 1.14 – (a) Approximation de repliement de zone pour le calcul de la structure de bandes des phonons d'un nanotube (4,4). (b) Relation de dispersion issue de calcul *ab initio* pour un nanotube (4,4). (c) Relation de dispersion issue de calcul *ab initio* pour un nanotube (10,10).[72]

(RBM) des nanotubes de carbone qui lui est un mode optique devant avoir une fréquence finie au point Γ . De plus, la méthode de repliement de zone ne tient pas compte du quatrième mode acoustique des nanotubes de carbone qui correspond à une rotation rigide autour de leur axe et qui a aussi une fréquence nulle au point Γ [73, 74].

De ce fait, le calcul des courbes de dispersion de phonons des nanotubes de carbone peut être basé sur les modèles de constantes de forces déterminées pour le graphène en considérant des ajustements prenant en compte l'effet de courbure. Ils seront nécessaires pour reproduire correctement le mode acoustique de rotation, le RBM, ainsi que le reste des modes de vibration des nanotubes de carbone[66, 75, 76]. Ceci peut se faire par des opérations de rotation des tenseurs de constantes de force Φ du plan bidimensionnel du graphène au plan tridimensionnel des nanotubes de carbone².

Le formalisme des liaisons fortes peut aussi être utilisé pour calculer les courbes de dispersion des nanotubes de carbone[77, 78], ainsi que les méthodes *ab initio*[79, 72, 67]. Cependant, les calculs *ab initio* sont rares et principalement restreints aux tubes achiraux (armchair et zigzag), en raison du grand nombre d'atomes dans la maille élémentaire d'un nanotube chiral. Les figures (1.14-b) et (1.14-c) illustrent le calcul *ab initio* des courbes de dispersion des phonons d'un nanotube (4,4) et (10,10). La comparaison des courbes de dispersion *ab initio* du nanotube (4,4) avec son homologue issu de la méthode de repliement de zone (figure (1.14-a)) montre des différences majeures surtout dans la région des basses fréquences, validant la limite de cette dernière à bien décrire les modes

2. La méthode 4NNFC prenant en compte l'effet de courbure sera utilisé dans le chapitre 6 pour calculer la matrice dynamique des nanotubes de carbone.

de vibration des nanotubes de carbone.

1.5.2 Densité d'états des phonons des nanotubes de carbone

La densité d'états des phonons des nanotubes de carbone peut aussi être mesurée expérimentalement par diffusion inélastique des neutrons[80]. La figure (1.15-a) montre une comparaison entre les spectres de neutrons d'échantillons de nanotubes de carbone et de graphite.

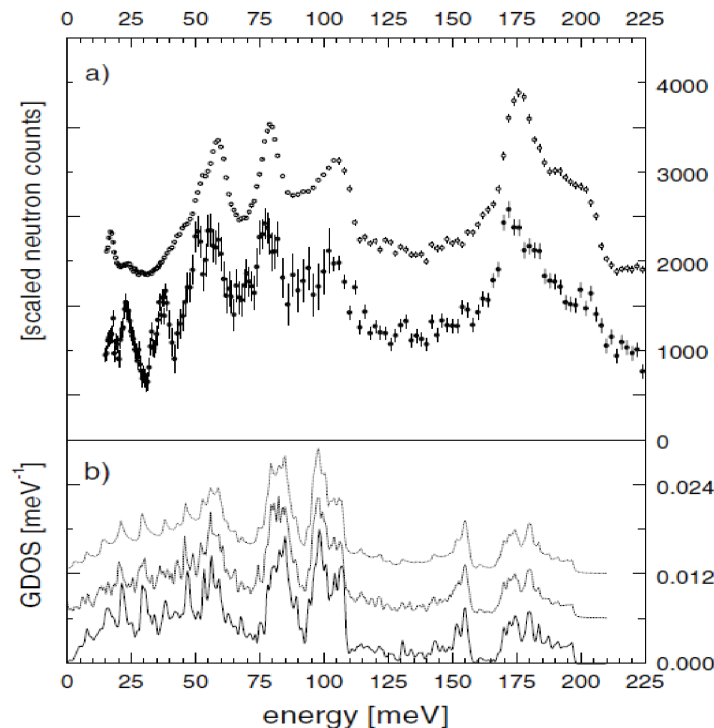


FIGURE 1.15 – Densité d'états des phonons de nanotubes de carbone monofeuillets. (a) Spectres de diffusion inélastique des neutrons : (bas) spectre d'un faisceau de nanotubes monofeuillets. (haut) spectre du graphite. (b) Calcul des densités d'états des phonons issues des modèles de constantes de force. Les trois courbes correspondent à : un nanotube (10,10) isolé de diamètre de 1.36 nm (haut), une distribution de nanotubes isolés d'un diamètre moyen de 1.4 nm (milieu) et un faisceau de nanotubes (10,10) (bas)[80].

Le spectre de neutrons des nanotubes de carbone est très proche de celui du graphite sauf dans la région des basses énergies. En effet, des pics, comme ceux à 22 et 36 meV (figure (1.15-a)), sont seulement présents dans le spectre des nanotubes de carbone. Ils ont été attribués à la vibration spécifique de type RBM des nanotubes de carbone. La figure (1.15-b) montre des spectres de densité d'états généralisées des nanotubes de carbone calculés dans le cadre du modèle de constantes de force se basant sur l'approche 4NNFC et prenant en compte l'effet de courbure des nanotubes de carbone[66]. On peut voir que ces calculs sont en général en bon accord avec les résultats expérimentaux avec quelques

différences dans la région des hautes énergies. En effet, la différence au niveau de l'intensité relative des pics autour de 175 meV entre les spectres expérimentaux et calculés peut être expliquée par des effets d'anharmonicité ou de diffusion de type multiphonons qui deviennent importants à hautes énergies.

1.5.3 Modes de vibration actifs en Raman et en infrarouge

1.5.3.1 Théorie des groupes

Les propriétés de symétrie de la structure unidimensionnelle des nanotubes de carbone donnent seulement quelques modes de vibration actifs en infrarouge et en Raman. Le nombre de modes actifs en Raman et en infrarouge des nanotubes de carbone, ainsi que leur symétrie, peuvent être déterminés par la théorie des groupes à partir de la structure et la symétrie du réseau du nanotube[66]. Nous allons énoncer brièvement les différentes symétries des modes de vibration des nanotubes de carbone. Pour plus d'informations nous redirigeons le lecteur à la référence [66].

Généralement, le nombre et la symétrie des modes de vibrations dépendent du type de nanotube considéré. En effet, si on considère les modes de vibration au centre de la zone de Brillouin (point Γ), l'étude de symétrie des modes d'un nanotube armchair (n,n), où n est un entier pair $n=2j$, ayant une symétrie D_{nh} , donne le résultat suivant :

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 4A_{1g} + 2A_{1u} + 4A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} \\ & + 4B_{1u} + 2B_{2g} + 4B_{2u} + 4E_{1g} + 8E_{1u} + 8E_{2g} \\ & + 4E_{2u} + \dots + 4E_{(j-1)g} + 8E_{(j-1)u} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Dans l'équation (1.32), j est considéré aussi pair. Si j est impair (par exemple (n,m)=(6,6)), le 4 et le 8 sont interchangés dans les deux derniers termes de l'équation (1.32).

Pour les nanotubes zigzag (n,0), où n est pair ($n=2j$) qui sont aussi de symétrie D_{nh} , on a :

$$\begin{aligned} \Gamma_{2j}^{vib} = & 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} + 3B_{1g} \\ & + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} \\ & + 6E_{2u} + \dots + 6E_{(j-1)g} + 6E_{(j-1)u} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Pour les nanotubes armchair et zigzag où n est impair ($n=2j+1$), qui sont de symétrie D_{nd} , la théorie des groupes donne le résultat suivant :

Nanotube	Groupe de symétrie	Modes actifs Raman	Modes actifs infrarouge
armchair (n,n), n pair	D_{nh}	$4A_{1g} + 4E_{1g} + 8E_{2g}$	$A_{2u} + 7E_{1u}$
armchair (n,n), n impair	D_{nd}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
zigzag (n,0), n pair	D_{nh}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
zigzag (n,0), n impair	D_{nh}	$3A_{1g} + 6E_{1g} + 6E_{2g}$	$2A_{2u} + 5E_{1u}$
chiral (n,m) $n \neq m \neq 0$	C_N	$3A + 6E_1 + 6E_2$	$4A + 5E_1$

TABLE 1.1 – Nombre et symétries des modes de vibration actifs en Raman et infrarouge pour les différents types de nanotubes de carbone

$$\begin{aligned}
\Gamma_{2j+1}^{vib} &= 3A_{1g} + 3A_{1u} + 3A_{2g} + 3A_{2u} \\
&+ 6E_{1g} + 6E_{1u} + 6E_{2g} + 6E_{2u} \\
&+ \dots + 6E_{jg} + 6E_{ju}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

Finalement, les modes de vibration des nanotubes chiraux (n,m) (de symétrie C_N , $2N$ étant le nombre d'atomes dans le nanotube) ont les symétries suivantes :

$$\Gamma_N^{vib} = 6A + 6B + 6E_1 + 6E_2 + \dots + 6E_{(N/2)-1} \tag{1.35}$$

En utilisant les informations données dans les équations (1.32) à (1.35), on peut tirer le nombre et le type de symétrie des modes de vibrations actifs en Raman et infrarouge pour les nanotubes armchair, zigzag, et chiraux (table (1.1)).

Parmi tous les types de nanotubes illustrés dans la table (1.1), on peut remarquer que les nanotubes armchair (n,n) où n est pair sont les seuls à avoir un nombre différent de modes actifs par rapport aux autres types de nanotubes. Ainsi, le nombre de modes actifs en Raman et infrarouge dépend très peu du diamètre et de la chiralité des nanotubes, alors que le nombre total de modes est lui très dépendant du diamètre et de la chiralité. La table (1.1) montre que la théorie des groupes prédit 15 où 16 modes actifs en Raman et 7 à 9 modes actifs en infrarouge pour les nanotubes de carbone. Cependant, même si la théorie des groupes prédit qu'un mode est actif, ce mode peut avoir une petite section efficace, et de ce fait, seulement quelques modes actifs sont assez intenses pour être détectés.

1.5.3.2 Modes Raman

Nous abordons ici la dépendance d'un mode Raman donné par rapport au diamètre des nanotubes de carbone. En effet, la fréquence et la section efficace de diffusion de certains modes Raman s'avèrent être très sensibles au diamètre des nanotubes. La figure (1.16) montre la dépendance des fréquences des modes Raman de nanotubes armchair (n,n) en fonction de leur diamètre[81]. Le mode RBM ($\omega < 350 \text{ cm}^{-1}$) de symétrie A_{1g}

montre une très forte dépendance par rapport au diamètre des nanotubes. Il résulte d'une succession d'expansions et de contractions radiales du nanotube entier (figure (1.17-a)).

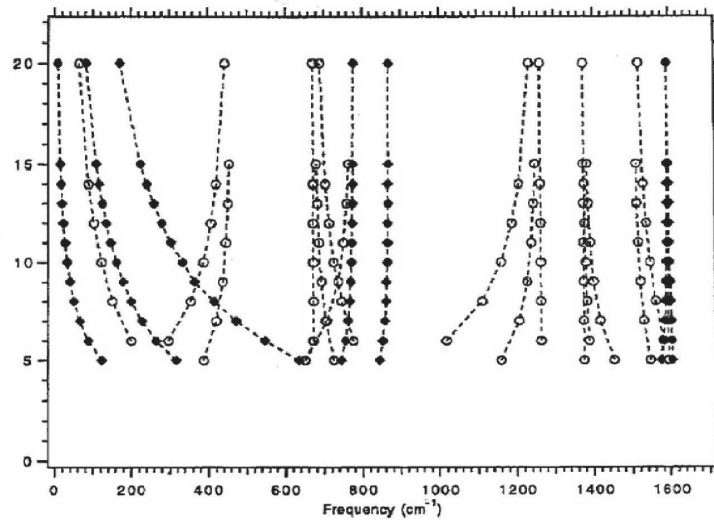


FIGURE 1.16 – Indice chiral n des nanotubes de carbone armchair (n,n) en fonction des fréquences des modes actifs en Raman de ces nanotubes[81]. Le diamètre des nanotubes est calculé à partir de l'indice chiral n en utilisant l'équation (1.5).

Plusieurs travaux théoriques ont montré que la fréquence de ce mode est inversement proportionnelle aux diamètres de nanotubes de carbone isolés : $\omega_{RBM} = A/D$, où A est un facteur qui dépend du modèle utilisé [66, 63, 79, 72, 82]. Expérimentalement, cette dépendance est exprimée sous la forme $\omega_{RBM} = A/D + B$, où B est aussi un facteur introduit pour prendre en compte l'influence de l'environnement sur les nanotubes de carbone (faisceau de nanotube, substrat,...)[83, 84]. La relation entre ω_{RBM} et D , couplée à la grande section efficace de diffusion font de ce mode un outil important pour la caractérisation de la structure et des propriétés des nanotubes de carbone. En effet, cette relation a été largement utilisée pour déterminer le diamètre de nanotubes isolés ou la distribution de diamètres dans un échantillon macroscopique de nanotubes.

Les modes se situant en général dans l'intervalle du spectre entre 1550 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} est la bande G qui décrit les vibrations tangentielles le long de la paroi des nanotubes. La nomenclature de cette bande vient de sa similitude avec la bande du graphite se situant à $\approx 1582 \text{ cm}^{-1}$ (symétrie E_{2g}). En effet, la brisure de la symétrie de ce mode du graphite à cause de la courbure du nanotube fait qu'il se divise en plusieurs modes de différentes symétries dans le spectre Raman des nanotubes de carbone[85, 86]. Six modes sont attendus dans la gamme de fréquence de la bande G des nanotubes, où deux sont de symétries $A(A_{1g})$, deux autres sont de symétrie $E_1(E_{1g})$ et les deux qui restent sont de symétrie $E_2(E_{2g})$. Cependant, les mesures expérimentales montrent que seuls deux modes sont visibles[87]. Un mode correspondant aux vibrations le long de l'axe du nanotube appelé mode longitudinal optique ou (LO) (figure (1.17-b)), et un mode correspondant

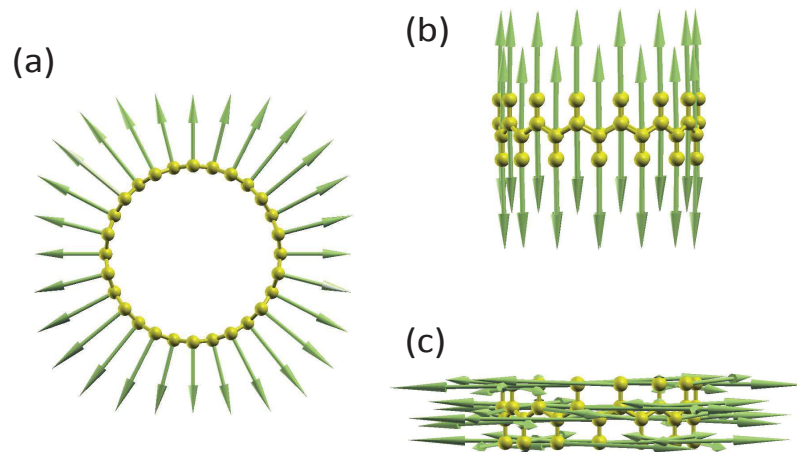


FIGURE 1.17 – (a) Mode RBM d'un nanotube de carbone. (b) Bande G d'un nanotube de carbone : mode (LO). (c) Bande G d'un nanotube de carbone : mode (TO).

aux vibrations le long de la circonférence du nanotube appelé mode transverse optique ou (TO) (figure (1.17-c)). Ces deux modes sont aussi nommés par rapport à leur fréquence de vibration, et on trouve aussi la nomination G^+ pour le mode se trouvant dans la partie haute fréquence de la bande G , tandis que celui de la partie basse fréquence est nommé G^- . Dans les nanotubes métalliques, le mode (LO) correspond à la bande G^- avec une fréquence inférieure à celle du mode (TO) qui correspond à la bande G^+ , au contraire des nanotubes semiconducteurs où c'est le mode (TO) qui correspond à la bande G^- alors que le mode (LO) correspond à la bande G^+ . Des études ont montré que pour les nanotubes semiconducteurs la fréquence de la bande G^- dépend du diamètre des nanotubes, alors que pour les nanotubes armchair c'est la fréquence de la bande G^+ qui change avec le diamètre[88]. En général, la bande G est utilisée comme sonde des propriétés électroniques des nanotubes de carbone, puisque le profil de ses composantes dépend du fait que les nanotubes sont métalliques ou semiconducteurs.

A côté de ces deux bandes principales, les spectres contiennent aussi deux autres bandes qui proviennent d'un processus de diffusion Raman du second ordre : la bande D qui est due aux défauts structuraux que peut contenir un échantillon de nanotubes de carbone et la bande G' (ou bande $2D$). Les bandes D et G' se trouvent respectivement dans les régions $1250-1450\text{ cm}^{-1}$ et $2500-2900\text{ cm}^{-1}$. Un spectre Raman typique de nanotubes de carbone est donné sur la figure (1.18).

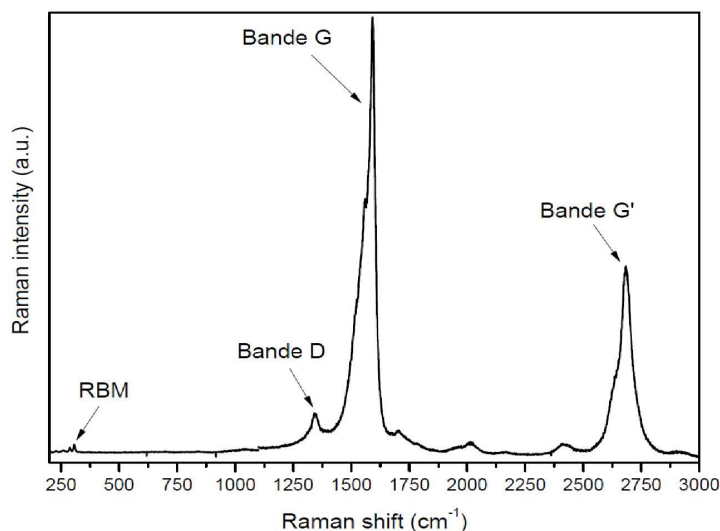


FIGURE 1.18 – Spectre Raman typique d'un échantillon macroscopique de nanotubes de carbone mesuré avec une longueur d'onde excitatrice de 477 nm.

1.5.3.3 Modes infrarouge

La spectroscopie d'absorption infrarouge n'a pas été beaucoup utilisée pour caractériser les nanotubes de carbone. En effet, la variation du moment dipolaire dynamique est négligeable dans les nanotubes de carbone puisqu'ils ne sont constitués que d'un seul type d'atome. Ceci rend délicat l'étude des modes de phonons actifs en infrarouge à cause de leurs très faibles intensités expérimentales. Néanmoins, nombre de ces modes peuvent être détectés, surtout dans la région de l'infrarouge moyen, même s'ils restent beaucoup moins intenses par rapport aux autres contributions[89, 90, 91, 92, 93]. La figure (1.19) montre un spectre total d'absorption de nanotube de carbone où on voit que les faibles modes de phonons se situent sur le bord d'un large continuum d'absorption électronique centré aux alentours de 100 cm^{-1} [94] qui provient des transitions électroniques intra- et inter-bandes des porteurs de charges[95, 96, 97, 98]. Cette situation favorise le couplage des modes de phonons actifs en infrarouge avec les électrons du continuum d'absorption. Ceci induit des résonances de type Fano[99] donnant des profils asymétriques à ces modes dans l'infrarouge moyen (figure (1.20)).

Tous ces facteurs ont conduit à des résultats qui ne sont pas toujours en bon accord sur la description des modes infrarouges des nanotubes de carbone[89, 100, 101, 102].

La figure (1.20) illustre un spectre d'absorption de nanotube de carbone dans l'infrarouge moyen. Cette figure montre trois bandes principales qui sont assez intenses pour être visibles sur le spectre[90]. La première bande, très faible, se situant autour de 860 cm^{-1} , correspond à des vibrations de symétrie A_1 ou E pour les nanotubes chiraux, et de symétrie A_{2u} et E_{1u} pour les nanotubes zigzag et armchair respectivement. Elle est assignée aux vibrations radiales des nanotubes de carbone. La deuxième bande autour

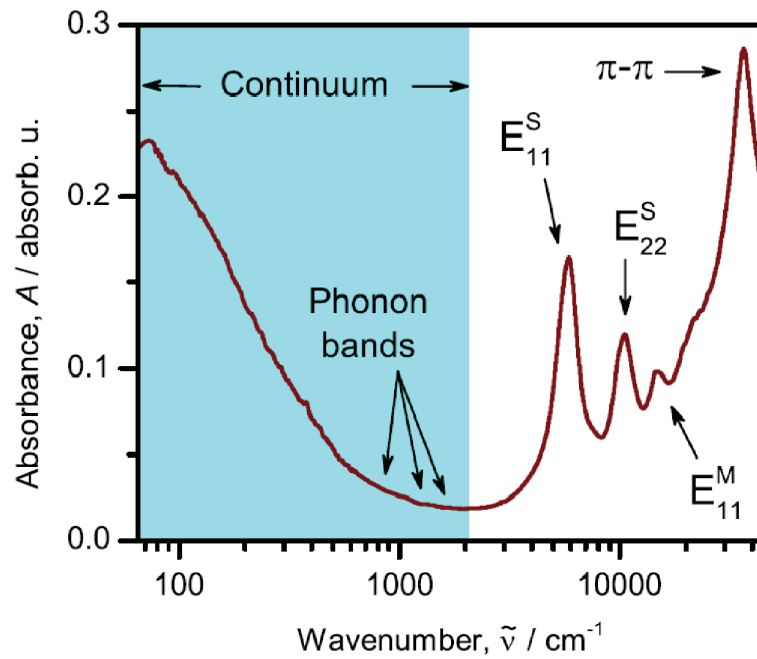


FIGURE 1.19 – Spectre d’absorption d’un film de nanotube d’épaisseur de 30 nm. Les flèches indiquent le continuum d’absorption, les bandes de phonons et les différentes transitions électroniques.[102]

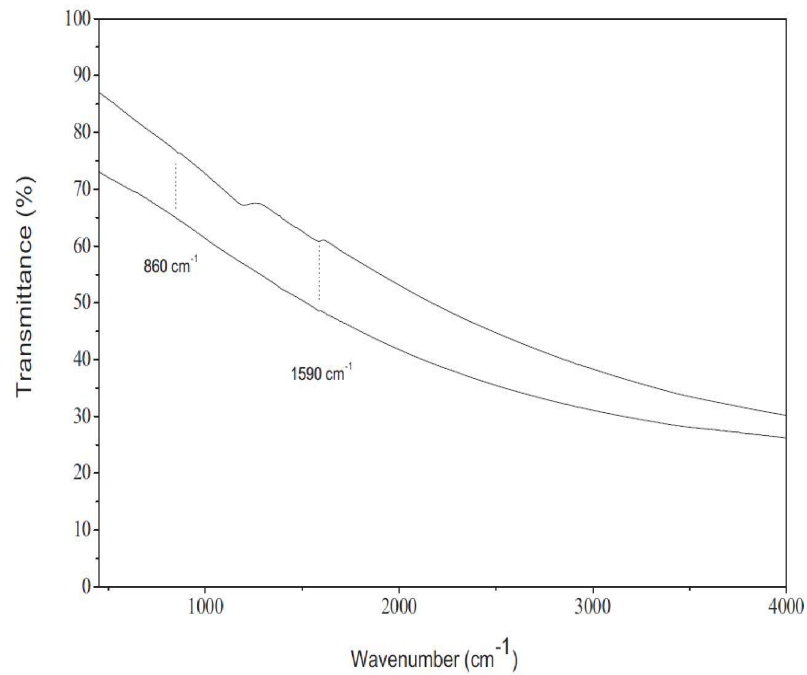


FIGURE 1.20 – Spectre infrarouge en transmittance d’un : (haut) échantillon de nanotubes de carbone et d’un (bas) échantillon de graphite[90].

de 1590 cm^{-1} et de symétrie E_1 pour les nanotubes chiraux et E_{1u} pour les nanotubes armchair et zigzag correspond aux vibrations tangentielles le long de l'axe des nanotubes de carbone[81, 103, 104]. Ces deux types de vibrations ont été respectivement comparés au mode optique de vibration hors du plan de symétrie A_{2u} et de fréquence 868 cm^{-1} et au mode optique de vibration tangentielle de symétrie E_{1u} et de fréquence 1590 cm^{-1} du graphite. Les attributions de ces modes ont été validées par la suite avec des calculs *ab initio*[67]. La bande large et intense centrée autour de 1190 cm^{-1} sur la figure (1.20) est appelée bande D , par analogie à la spectroscopie Raman, puisqu'elle résulte de l'existence des défauts au niveau de la structure des nanotubes[90].

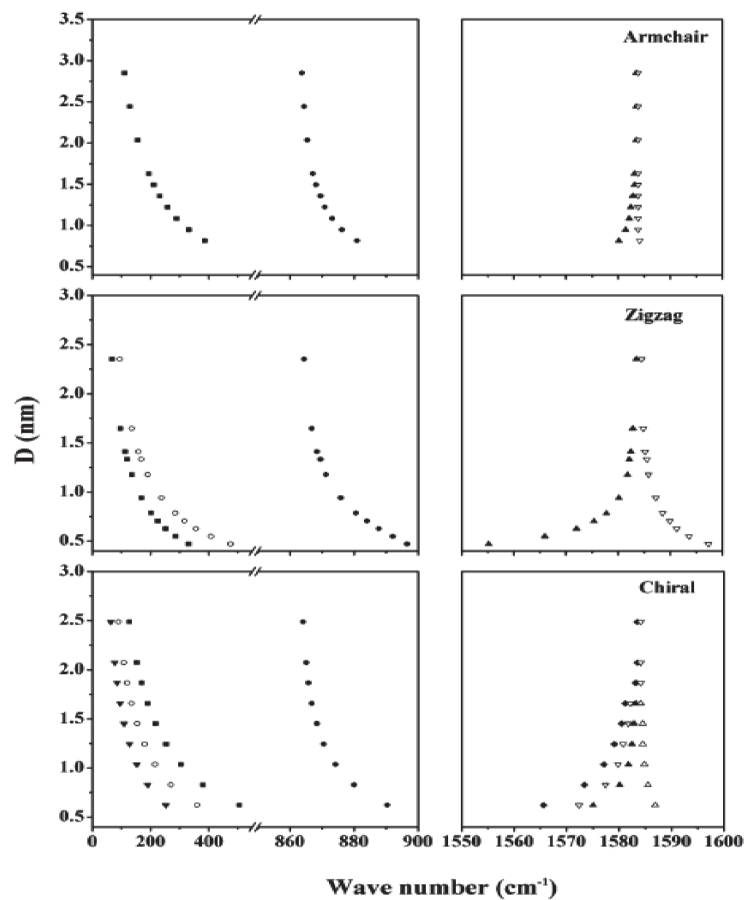


FIGURE 1.21 – Diamètre des nanotubes de carbone en fonction des fréquences des modes infrarouge calculées dans le cadre des modèles de constantes de force.[105]

Signalons que d'autres travaux expérimentaux ont rapporté des positions différentes du mode radial et tangentiel des nanotubes. Kuhlmann et *al.*[89, 100] ont rapporté des fréquences de 873 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} , au contraire de Zhang et *al.*[101] qui ont rapporté des fréquences de 839 cm^{-1} et 1564 cm^{-1} de ces deux modes. Lapointe et *al.*[102] ont trouvé que le mode radial est à une fréquence de 870 cm^{-1} , alors que le mode tangentiel vibre à 1600 cm^{-1} . Cette dernière étude a rapporté l'existence d'un autre mode infrarouge à 740 cm^{-1} , mais aucune assignation spécifique ne lui a été attribuée.

Des résultats expérimentaux contradictoires ont été aussi obtenus dans le cadre de l'étude de l'effet du diamètre sur les modes radiaux et tangentiels des nanotubes de carbone[90, 106]. Cette différence a été expliquée par l'influence de la fonctionnalisation des parois des nanotubes de carbone sur les modes de vibrations liée aux différents processus de purification appliqués à ces nanotubes. Cependant, considérant des nanotubes de carbone parfaits dans le cadre d'une étude infrarouge théorique, des calculs se basant sur les modèles de constantes de force ont montré différents comportements des modes infrarouge en fonction du diamètre des nanotubes de carbone[105]. La figure (1.21) montre que dans la région du spectre entre 0 et 500 cm^{-1} , les fréquences de tous les modes infrarouge diminuent en augmentant le diamètre des nanotubes de carbone, et cela indépendamment de la chiralité de ces derniers. Le mode radial suit le même comportement dans la région entre 860 et 900 cm^{-1} . Entre 1550 et 1600 cm^{-1} , tous les modes aux alentours du mode tangential augmentent en fréquence avec le diamètre, au contraire du mode proprement tangential qui diminue en fréquence avec un certaine dépendance par rapport à la chiralité des nanotubes. En effet, la diminution en fréquence du mode tangential avec le diamètre est plus importante pour les nanotubes zigzag que pour les nanotubes chiraux, alors qu'elle est presque négligeable pour les nanotubes armchair.

1.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que les propriétés structurales des nanotubes de carbone jouent un rôle primordial dans l'étude de leurs propriétés électroniques et vibrationnelles. En effet, un lien direct a été établi entre la structure unidimensionnelle des nanotubes de carbone et le caractère métallique ou semiconducteur qui les caractérisent. Sur le plan vibrationnel comme sur le plan électronique, nous avons vu que plusieurs aspects peuvent être compris par identification avec le graphène, alors que d'autres demandent un raisonnement plus spécifique aux nanotubes pour les comprendre. La théorie des groupes nous a permis de tirer le nombre de modes de phonons des nanotubes de carbone. Ces modes ont été discutés à travers les différentes méthodes théoriques et expérimentales utilisées pour les sonder. En effet, une compréhension profonde de ces derniers est nécessaire pour étudier les propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone lorsqu'ils sont en interaction avec d'autres systèmes moléculaires, comme c'est notamment le cas dans les nanotubes de carbone hybrides qui sont étudiés dans la suite de ce mémoire.

Chapitre 2

Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les propriétés physiques des nanotubes de carbone monofeuillets sont conditionnées par leur chiralité. Au-delà de leurs propriétés intrinsèques, le canal central des nanotubes permet d'étudier le confinement nanométrique d'espèces chimiques variées. On parlera dans ce cas de nanotubes hybrides. Les propriétés des nanotubes hybrides sont conditionnées par les propriétés des sous-systèmes qui les constituent, ainsi que par les interactions entre ces sous-systèmes.

L'utilisation des nanotubes de carbone comme nanocontainer est avantageuse à cause de leur stabilité thermique (plusieurs centaines de degrés à l'air, plus de 1500 °C sous vide[107]) ainsi qu'à cause de leur robustesse mécanique sans équivalents (Module d'Young de l'ordre du TPa[108]). De plus, à cause du caractère *sp*² du carbone, la surface concave des nanotubes de carbone a une très faible réactivité chimique. L'encapsulation permet ainsi d'élaborer un système qui profite à la fois des propriétés physiques des nanotubes et de celles des espèces insérées protégées de l'environnement par les parois des nanotubes[6].

Parmi les premiers travaux expérimentaux sur l'encapsulation dans les nanotubes de carbone on trouve la synthèse des “*peapods*”, qui sont des fullerènes (C₆₀) encapsulés dans les nanotubes de carbone. En effet, la formation spontanée de ces “*peapods*” a été mise en évidence au cours de la purification des nanotubes de carbone utilisant la vaporisation à laser pulsé (PLV) [1, 109]. Une amélioration du procédé de synthèse a été réalisée en sublimant des molécules de C₆₀ sous vide entre 400-600 °C en présence de nanotubes oxydés, fournissant des rendements entre 50% et 100%[110]. Par la suite, différentes espèces chimiques ont été encapsulées dans les nanotubes de carbone. On peut citer les metallofullerènes[111], les métaux nobles[6] ou les métaux de transitions[112, 113], ainsi que les chaînes de polymères conducteurs et les composants halogènes[114, 115]. Un

intérêt théorique a été aussi porté à ces systèmes par l'intermédiaire de calculs *ab initio* se concentrant surtout sur leurs propriétés structurales et électroniques[116, 117, 118, 119].

Dans le cadre de ma thèse, je m'intéresse uniquement à l'encapsulation de molécules organiques dans les nanotubes de carbone. L'objet de ce chapitre consiste à présenter dans un premier temps les résultats obtenus dans la littérature concernant des systèmes hybrides nanotubes de carbone/molécules organiques. Dans un second temps, On présentera une synthèse bibliographique portant sur l'encapsulation des oligomères de thiophène et des phthalocyanines dans les nanotubes de carbone qui seront plus particulièrement étudiés ici.

2.2 Etat de l'art de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par encapsulation des molécules organiques

La construction de dispositifs optoélectroniques à hautes performances à l'échelle atomique est un défi majeur rencontré dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies. Les nanotubes de carbone monofeuillets sont des candidats prometteurs mais leur petit gap d'énergie les limitent à n'être optiquement actifs que dans la région du proche infrarouge[120]. En revanche, les molécules organiques présentent des propriétés photophysiques remarquables, mais souffrent à leur tour d'une faible stabilité ainsi que de faibles caractéristiques électriques. Combiner les avantages que présentent les nanotubes de carbone et les molécules organiques, par le biais d'un processus d'encapsulation, est une piste prometteuse pour obtenir des systèmes aux propriétés optiques hautement modulées ainsi que des caractéristiques intéressantes de transport électronique unidimensionnel.

L'un des premiers travaux concernant l'encapsulation des molécules organiques dans les nanotubes de carbone fut dédié à l'encapsulation des molécules de porphyrine[121]. Les auteurs montrent que l'incorporation de ces molécules à l'intérieur des nanotubes induit des déformations structurales des deux systèmes. Quelques années plus tard, la synthèse de nanotubes hybrides incorporant des chaînes de polyynes purifiées a été démontrée par des mesures de diffraction des rayons X et de diffusion Raman[11]. Une comparaison des modes Raman des molécules de polyynes encapsulées avec les molécules de départ a montré des décalages importants au niveau des modes d'élongations des chaînes prouvant leur encapsulation. Ceci a permis d'améliorer la stabilité thermique des polyynes qui dépassait 300 ° C alors qu'ils sont instables à température ambiante en phase isolée. Les mesures Raman ont aussi mis en évidence un effet de confinement dans ces systèmes lorsque le diamètre des nanotubes diminuait[10].

Yanagi et *al.* se sont intéressés à l'encapsulation des molécules de β -carotène dans les

nanotubes de carbone[6]. Les molécules de β -carotène présentent des propriétés optiques non linéaires causant leur dégradation sous l'effet d'une excitation optique[4, 5]. L'encapsulation permet la protection des molécules de β -carotène contre ces excitations ainsi que les réactions chimiques sous air conduisant à leur isomérisation. De plus, des mesures de photoluminescence ont mis en évidence un transfert d'énergie photo-induit entre les molécules de β -carotène et les nanotubes de carbone, puisqu'une photoluminescence de certains nanotubes commençait à se manifester lorsque l'énergie Raman incidente coïncidait avec l'énergie d'absorption des molécules[122, 123].

Récemment, Anoshkin et *al.* ont rapporté l'encapsulation de molécules de coronène dans les nanotubes de carbone[7]. Les mesures de microscopie électronique ont montré que l'encapsulation sous vide des molécules en phase gazeuse se fait par deux configurations différentes : les molécules sont orientées parallèlement l'une par rapport à l'autre pour former des empilements en colonnes perpendiculaires ou inclinés avec un angle entre 45 et 60° par rapport à l'axe du nanotube, ou bien elles se mettent sous forme de dimers, comme dans le cas des fullerènes. Un autre processus d'encapsulation effectué sous atmosphère d'argon a montré qu'il y a une réaction entre les bords des molécules de coronène conduisant à la formation de nanorubans de graphène.

D'un point de vue théorique, des calculs *ab initio* ont été effectués pour étudier le diagramme énergétique des molécules d'acétylène à l'intérieur des nanotubes de carbone[124]. Ces calculs ont montré que le processus d'encapsulation d'une molécule d'acétylène dans un nanotube de carbone est une réaction exothermique et les forces capillaires statiques produites par l'incorporation de la molécule sont de l'ordre du nN. Les auteurs ont montré qu'il n'y a pratiquement pas de barrière d'activation des réactions de polymérisation, ce qui implique que les chaînes d'acétylène peuvent être facilement produites à l'intérieur du nanotube.

Une étude récente a traité l'arrangement structural des molécules de benzène dans les nanotubes de carbone en fonction du diamètre en considérant des nanotubes zigzag ($n, 0$) avec $n = 10 - 18$ (diamètres entre 0.8 et 1.4 nm)[125]. Ces calculs ont montré que le diamètre limite pour que le processus d'encapsulation devienne possible est aux alentours de 1 nm. Deux configurations des molécules de benzène encapsulées ont été considérées en tenant compte du diamètre des nanotubes : les cycles de benzène étant couchés (parallèles à l'axe du nanotube), ou debout (perpendiculaires à l'axe du nanotube). Les calculs considérant l'incorporation des cycles benzéniques au centre du nanotube ont montré que la configuration debout est plus stable pour les grands nanotubes¹, tandis que celle couchée est favorisée pour les petits nanotubes. Cependant, les calculs prenant en compte la distance optimale nanotube-molécule lors du processus d'encapsulation ont montré

1. Dans tout ce chapitre, les nanotubes de grands diamètres désignent une gamme de nanotubes de diamètre moyen supérieur à 1 nm, alors que les nanotubes de petits diamètres désignent une gamme de nanotubes de diamètre moyen inférieur à 1nm.

que la configuration couchée est généralement la plus stable. Il faut noter de plus que dans le cas des grands nanotubes, les calculs ont montré qu'il n'existe aucune barrière d'énergie empêchant des rotations des molécules de benzène à l'intérieur des nanotubes et ceci même en dessous de la température ambiante. Par la suite, un article s'est intéressé aux propriétés électroniques des systèmes benzène, cyclohexane, ainsi que benzoquinone encapsulés dans les nanotubes de carbone[126]. L'étude a montré que le benzène et le cyclohexane sont des faibles donneurs d'électrons, au contraire du benzoquinone où l'interaction nanotube-molécules est bien plus forte. En effet, le calcul de la structure de bandes électroniques du benzoquinone dans un nanotube (10,0) montre une hybridation entre les niveaux énergétiques du composé et la bande de valence du nanotube. Elle induit un changement considérable de la structure électronique de ce dernier, allant jusqu'à une transition de phase semiconducteur-métallique.

Wang et *al.* ont effectué des calculs DFT sur des nanofils de carbone de différentes longueurs, encapsulés dans des nanotubes zigzag. Ils ont montré des changements structuraux de ces derniers de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-2} Å au niveau des longueurs de liaisons[127]. La structure de bandes électroniques montre que les systèmes étudiés sont tous métalliques. La longueur des nanofils joue un rôle important dans la détermination de la structure électronique du système total. Les calculs montrent une forte interaction dans le cas de l'encapsulation des nanofils de longueurs importantes. Ceci se voit au niveau de la structure de bandes totale qui présente plusieurs différences par rapport aux structures de bandes des systèmes isolés. Ces différences s'expliquent par une redistribution de charges qui est induite par un transfert d'électrons du nanotube aux chaînes encapsulées. Au contraire, les nanofils de petites longueurs n'influencent pas les propriétés électroniques des nanotubes de carbone vu que la structure de bandes du système total est une superposition de celles des deux sous-systèmes le constituant. Une autre étude DFT s'est concentrée sur l'encapsulation des chaînes de carbone hydrogénées dans les nanotubes de carbone[128]. Ces calculs ont montré qu'un prototype de ces chaînes, qui est la molécule d'hexane (C_6H_{14}), peut être insérée dans les nanotubes de carbone sous une configuration parallèle de forme triangulaire composée de trois molécules (figure (2.1)). Une caractéristique intéressante de ces systèmes et la possibilité de transport linéaire des chaînes hydrogénées à l'intérieur d'un nanotube sous l'effet d'un champ externe. En effet, puisque ces molécules possèdent un moment dipolaire électrique, elles peuvent se déplacer en réponse à un gradient de champ électrique.

L'encapsulation du tétrafluorotétracyano-*p*-quinodiméthane (F4-TCNQ) dans les nanotubes a été étudiée sur un plan énergétique montrant que la réaction entre les deux systèmes peut être endothermique ou exothermique en fonction de la taille du nanotube[9]. Dans ce genre de systèmes, le processus d'encapsulation dépend de la chiralité des nanotubes de carbone. Il est plus favorisé pour les nanotubes zigzag que pour les nanotubes

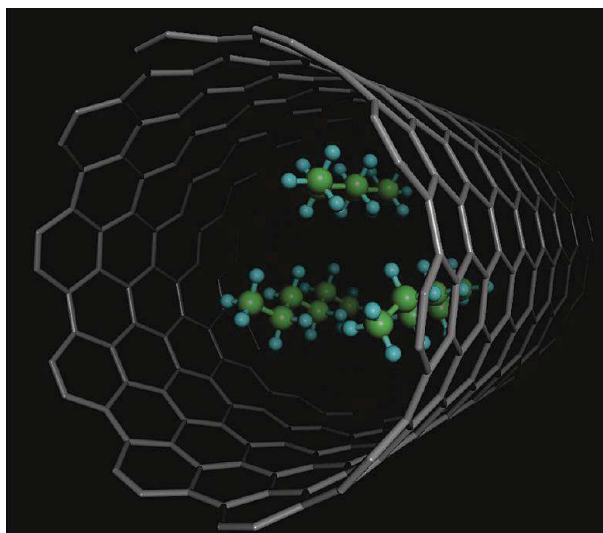


FIGURE 2.1 – Orientation parallèle de trois molécules d'hexane dans un nanotube (10,10).[128]

armchair. En effet, l'énergie de formation du système total est inférieure dans le cas des nanotubes zigzag. Du point de vue organisationnel, deux configurations sont possibles : pour des nanotubes de diamètre inférieur à 1.1 nm, les molécules sont encapsulées au centre du nanotube et se mettent parallèles à son axe. Plus le diamètre du nanotube augmente et plus la molécule tend à s'approprier une configuration perpendiculaire à l'axe du nanotube en se déplaçant plus vers les parois de ce dernier (la molécule devient parfaitement perpendiculaire à l'axe du nanotube lorsque son diamètre est aux alentours de 1.65 nm). Dans un contexte proche, des calculs *ab initio* ont porté sur l'encapsulation des molécules de tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ) avec des molécules de tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE). L'idée était d'incorporer des molécules organiques donneurs et accepteurs d'électrons dans la cavité interne des nanotubes et d'étudier le comportement de la jonction *p-n* ainsi construite. Le calcul du facteur de transmission a montré d'une part un transfert de charges entre le nanotube et les molécules et d'autre part un transfert entre les molécules elles-mêmes induisant des réponses différentes qui influencent directement les fonctionnalités de la jonction *p-n*. De ce fait, un contrôle du transfert de charges par le biais des potentiels d'ionisation des molécules encapsulées permet une modulation des propriétés de la jonction *p-n* créée dans ces systèmes.

Debbichi et *al.*, se sont intéressés à l'effet des interactions dispersives de type Van der Waals dans le cadre de l'encapsulation des molécules organiques dans les nanotubes de carbone[129]. Comme système modèle, le calcul a considéré l'encapsulation des molécules d'anthracène à l'intérieur des nanotubes de carbone. La figure (2.2) donne l'énergie de liaison du système total en fonction de l'angle d'orientation des molécules dans le nanotube. La courbe en cercles illustre le calcul qui néglige les interactions dispersives et donne des énergies de liaisons quasiment nulles entre 0° et 50° postulant qu'il n'y a pas d'interac-

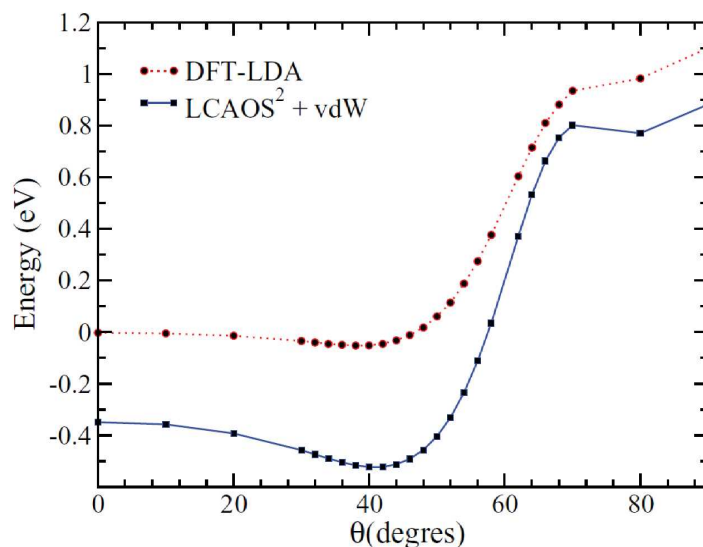


FIGURE 2.2 – Énergie de liaison des molécules d'anthracène encapsulées dans les nanotube de carbone en fonction de l'angle d'orientation. La courbe rouge représente les résultats issus de l'approximation locale de la densité, et la courbe bleue représente ceux issus de la méthode LCAO-S²+vdW.[129]

tions entre le nanotube et les molécules. Cependant, dans le même intervalle la courbe en carreaux qui prend en compte les interactions dispersives montre que les conformations sont plus stables dans ce cas (énergies de liaison négatives) avec un minimum d'énergie aux alentours de 42° donnant ainsi l'inclinaison optimale des molécules par rapport à l'axe du nanotube (10,10) qui a été considéré pour l'étude. Les interactions dispersives ont aussi un effet au niveau des propriétés électroniques. La densité électronique calculée a montré l'existence de nouvelles bandes lorsque le système total est formé. Ces nouvelles bandes sont causées par l'interaction du HOMO (*higher occupied molecular orbital*) de la molécule avec la structure électronique du nanotube, ce qui résulte en un transfert de charges entre les deux sous-systèmes.

Résumé : Les résultats expérimentaux et les calculs théoriques ont montré que l'encapsulation induit des améliorations des propriétés physiques des substances insérées grâce au caractère protecteur des nanotubes. Ces résultats ont aussi montré que la nature de l'interaction inter-systèmes dépend fortement des molécules encapsulées qui adoptent différentes conformations à l'intérieur des nanotubes. Cette dépendance s'est sentie aussi au niveau des propriétés électroniques. En effet, l'encapsulation conduit à un transfert de porteurs de charges (permanent ou photo-induit) influençant différemment la structure électronique des nanotubes en fonction de son importance.

Le transfert de charges est en relation directe avec les propriétés optiques des molécules encapsulées. De ce fait, l'utilisation de molécules photo-actives constitue une bonne stratégie pour moduler les propriétés physiques des nanotubes. Dans ce cadre, les oli-

oligothiophènes se présentent comme des candidats potentiels grâce aux différentes particularités qu'ils présentent. Par exemple, les énergies d'absorption et d'émission sont intimement liées à la longueur de chaîne des molécules[130]. Ceci peut permettre la construction de systèmes hybrides avec des propriétés optiques facilement ajustables. De plus, le caractère unidimensionnel des oligothiophènes permet leur encapsulation pour une grande gamme de nanotubes avec des diamètres pouvant descendre jusqu'à 0.7 nm[17, 15].

2.3 Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec les oligomères de thiophène

Les polythiophènes sont des polymères conjugués qui présentent des phénomènes optiques non linéaires et une anisotropie optique grâce aux électrons π -conjugués délocalisés sur leur réseau quasi-unidimensionnel. Cependant, les problèmes de solubilité et d'anomalies structurales (rupture de conjugaison) que présentent les longues chaînes de polythiophène a conduit à une utilisation préférentielle des oligomères pour des applications optiques et électroniques. L'avantage de ces systèmes est : (i) qu'ils sont bien définis chimiquement, (ii) que leur longueur de chaîne peut être bien contrôlée. Les oligothiophènes sont utilisés dans plusieurs applications telles que les couches actives dans des transistors à effet de champ[131, 132, 133] et les diodes électroluminescentes[134]. La combinaison des propriétés optiques des oligothiophènes et des propriétés physiques des nanotubes de carbone pour des applications en électronique et optoélectronique suscite un intérêt très significatif de la communauté scientifique ces dernières années, pour preuve les nombreuses publications sur les cinq dernières années s'adressant à différentes questions :

1/ L'effet de l'encapsulation sur l'organisation moléculaire des oligothiophènes dans les nanotubes de carbone.

2/ Le transfert de charges qui peut avoir lieu entre les oligothiophènes et les nanotubes de carbone.

Dans la partie ci-dessous, nous présentons les différents travaux qui ont porté sur ces points.

2.3.1 Encapsulation des oligothiophènes dans les nanotubes de carbone

L'une des premières études à traiter l'encapsulation des oligomères de thiophène dans les nanotubes de carbone a été proposée par Orellana et *al.*[17] en 2006. Cette étude DFT a considéré l'insertion du terthiophène (3T) dans des nanotubes finis avec et sans hydrogènes aux bords. Un effet de stabilisation est produit par l'encapsulation des 3T dans les nanotubes (figure (2.3)) indépendamment de la nature de l'extrémité du nano-

tube. Cette similitude s'explique par le fait que les forces électrostatiques induites par les liaisons pendantes d'hydrogène aux bords du nanotube n'influencent pas le processus d'encapsulation.

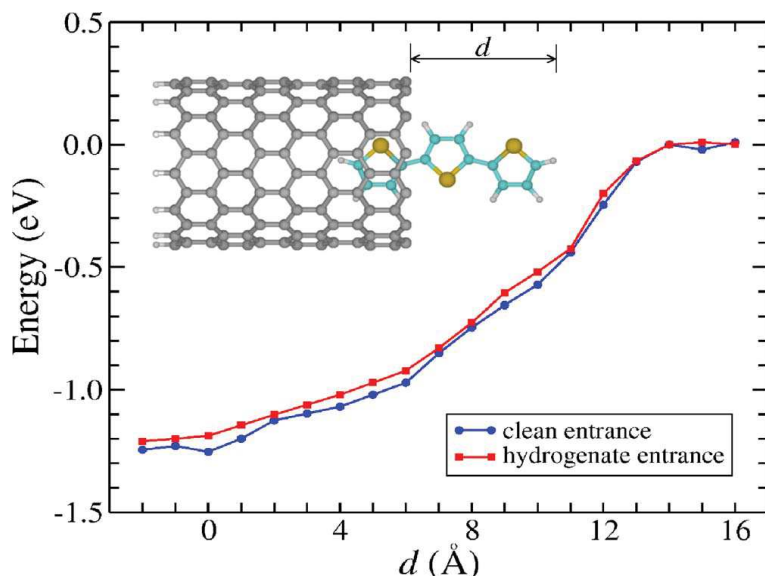


FIGURE 2.3 – Profil énergétique durant l'insertion axiale d'une molécule 3T dans un nanotube (13,0). Bleu : Bords non hydrogénés. Rouge : Bords hydrogénés.[17]

L'étude énergétique s'est faite aussi par rapport au diamètre des nanotubes en considérant des nanotubes zigzag $(n,0)$ avec n qui varie entre 10 et 16 (correspondant à des diamètres entre 0.8 et 1.3 nm). Comme montré sur la figure (2.3), les molécules sont insérées d'une façon coaxiale au centre des nanotubes (position centrale). Les calculs montrent que la configuration la plus stable correspond à celle d'une molécule de 3T à l'intérieur d'un nanotube (12,0) (avec un diamètre de 0.78 nm). Cependant, cette configuration est d'autant moins stable que le diamètre du nanotube augmente. Ceci a été expliqué comme suit : la courbure du nanotube produit un déplacement de charges vers l'extérieur, laissant un caractère positif à l'intérieur de ce dernier[135]. Etant donné que l'encapsulation des 3T à l'intérieur du nanotube est régie par les forces nanocapillaires résultantes de l'interaction entre la cavité légèrement positive du nanotube et le nuage électronique de la molécule, l'absence de stabilité remarquée dans le cas des grands diamètres peut être expliquée par la réduction de la courbure. Dans ce cas, le caractère positif est moins déporté vers l'espace interne du nanotube. Ceci fait que la molécule commence à se déplacer du centre du nanotube pour se mettre à une distance d'équilibre par rapport à ses parois (position optimale). D'un point de vue électronique, la structure de bandes des 3T dans les nanotubes de carbone montre que les molécules préservent leurs propriétés électroniques du fait que la densité électronique du système total est une superposition des densités électroniques de chacun des deux sous-systèmes. Une autre étude théorique par Milko et *al.* rejoint ce même propos[16]. A cause de l'interaction faible entre

les deux systèmes, le profil des bandes électroniques des systèmes isolés est préservé lorsqu'ils sont combinés, ce qui résulte en un transfert de charges négligeable entre la molécule et le nanotube. La figure (2.4) illustre ce fait en montrant la quantité de charges échangée entre la molécule et le nanotube en fonction de son diamètre. Dans les conditions les plus favorables (nanotubes de petit diamètre), cette quantité ne dépasse pas 0.05 e .

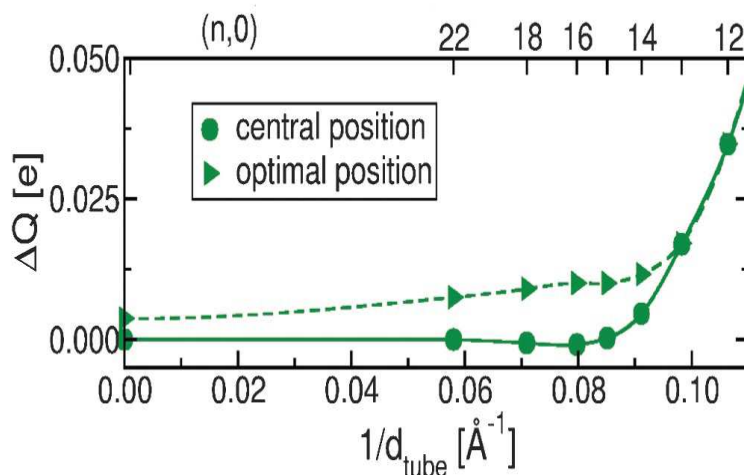


FIGURE 2.4 – Quantité de charges échangée entre l'oligomère de thiophène et le nanotube de carbone en fonction de son diamètre. Deux cas de figures sont considérés : la molécule est positionnée au centre du nanotube ou à sa position optimale par rapport aux parois du nanotube.[16]

Une étude intéressante proposée par Loi et *al.* rapporte des mesures de microscopie électronique combinées à des calculs DFT du sexithiophène (6T) encapsulé dans les nanotubes de carbone[15]. La stabilité du système total a été étudiée grâce au calcul des énergies de liaison (E_b sur la figure (2.5)) d'une et de deux molécules encapsulées dans des nanotubes de carbone zigzag ($n, 0$). Pour ce dernier cas, les deux molécules ont été initialement placées l'une par rapport à l'autre à une distance d_m de 3.9 Å (figure (2.5-b)). Cette distance a été déduite de calculs de minimisation d'énergie effectués pour deux molécules isolées en position parallèle. Pour avoir une idée sur la distance optimale entre deux molécules de thiophène à l'intérieur du nanotube, l'énergie de liaison a été calculée en variant la distance inter-chaînes de deux molécules dans un nanotube (18,0). La plus basse énergie (conformation la plus stable) correspond à une distance $d_w = 4$ Å (figure (2.5-b)). Dans ce cas la distance molécule-molécule est $d_m = 6.2$ Å. Ainsi, la distance molécule-molécule est supérieure à la distance nanotube-molécule, ce qui laisse penser que l'interaction intermoléculaire est négligeable devant l'interaction nanotube-molécule. Ceci est validé par l'insensibilité de l'énergie de liaison au changement de conformation des molécules encapsulées. En effet, dans la figure (2.5-b), les trois courbes de l'énergie de liaison du système total en fonction de la distance inter-chaînes correspondant aux trois

configurations A, B et C de la figure (2.5-c) se superposent parfaitement. La figure (2.5-a) précise que le diamètre limite pour que l'encapsulation de deux molécules devienne possible est de 1.1 nm, alors qu'en dessous de ce diamètre une seule molécule est encapsulée. La figure montre aussi que pour des diamètres supérieurs mais proches de 1.1 nm, c'est la conformation parallèle des deux molécules qui est la plus stable, alors que pour des diamètres supérieurs, l'énergie du système devient moins sensible aux conformations des molécules à l'intérieur du nanotube.

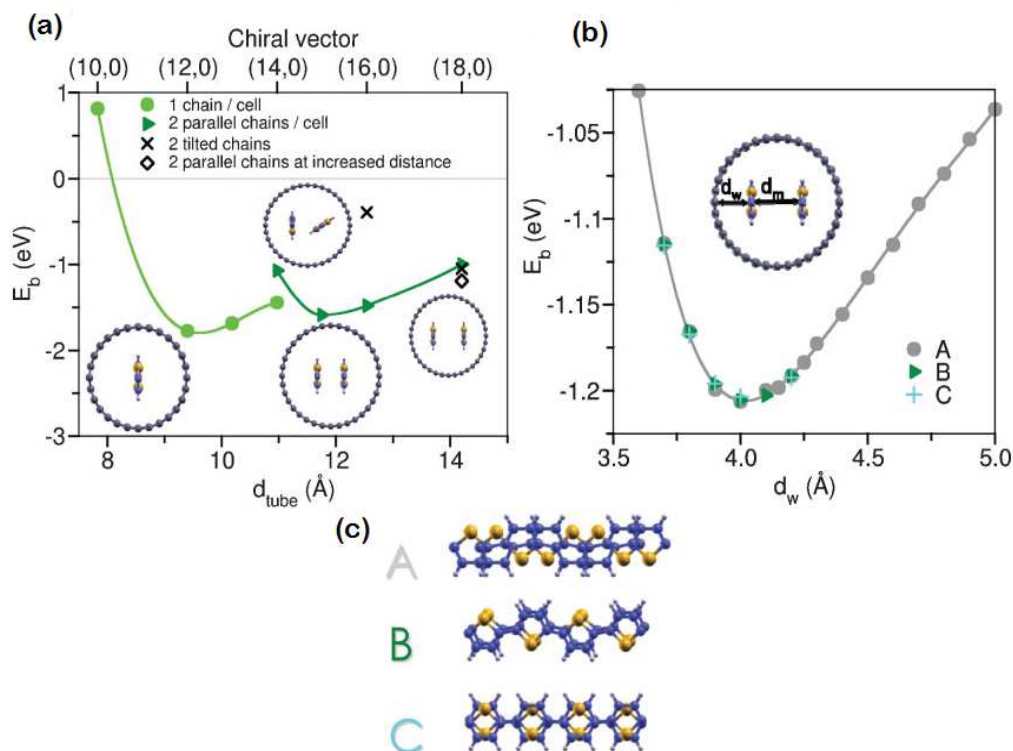


FIGURE 2.5 – (a) Energies de liaisons pour une et deux molécules de sexithiophène encapsulées dans un nanotube de carbone en considérant plusieurs conformations et plusieurs diamètres. (b) Energies de liaisons de deux molécules de sexithiophène dans un nanotube de (18,0) en fonction de la distance nanotube-molécule. (c) Les différentes configurations d'une molécule par rapport à l'autre considérées pour l'encapsulation.[15]

Par la suite, les propriétés électroniques de ces systèmes ont été étudiées en considérant l'encapsulation du quaterthiophène (4T), quinquethiophène (5T) et le sexithiophène (6T). Ces calculs ont montré que les interactions de type Van der Waals constituent le mécanisme d'interaction principal entre les molécules de thiophène et les nanotubes, ce qui se reflète sur la structure électronique du système total qui se présente comme une superposition des structures électroniques de ces sous-systèmes. Cependant, ceci n'est vrai que pour le cas des nanotubes de grands diamètres. Dans le cas des nanotubes de petits diamètres des différences apparaissent. En effet, les décalages en énergie au ni-

veau des bandes électroniques du système total par rapport aux bandes des systèmes isolés ainsi que l'apparition de nouvelles bandes peuvent s'expliquer soit par la distorsion considérable remarquée au niveau des structures des nanotubes, soit par un éventuel transfert de charges[14].

Yamashita et *al.* ont effectué des calculs *ab initio* sur l'encapsulation des chaînes de thiophène fonctionnalisées aux bords avec des groupements méthyl dans des nanotubes de carbone de taille finie[22, 23]. Ce travail a montré que les molécules s'éloignent du centre du nanotube d'autant plus que son diamètre augmente à cause des interactions attractives entre les orbitales π des nanotubes et des molécules. De plus, la distance tube-molécule devient encore plus petite lorsque la longueur de la molécule est importante.

Sur le plan vibrationnel, une étude expérimentale de diffusion Raman se concentrant sur le comportement de la bande G des nanotubes de carbone sous l'effet de l'encapsulation des molécules de 4T postule un transfert de charges de ces derniers vers les nanotubes de carbone. Cependant, ces mesures suggèrent que les nanotubes, indépendamment de leur caractère métallique ou semiconducteur, sont peu influencés par ce transfert de charges lorsque l'énergie d'excitation du laser Raman est loin de l'énergie d'absorption optique des thiophènes. Par contre, le transfert de charges est d'autant plus important que l'énergie d'excitation Raman est proche de l'énergie d'absorption des molécules, ce qui suggère un transfert de charges photo-induit dans ce type de systèmes[12].

2.3.2 Adsorption des oligothiophènes sur les parois externes des nanotubes de carbone

La fonctionnalisation non covalente des parois externes des nanotubes de carbone est une autre option pour moduler leurs propriétés physiques. Le point fort de cette méthode de fonctionnalisation se manifeste dans la simplicité de sa réalisation. Cependant, les molécules adsorbées restent exposées aux différentes réactions chimiques et excitations optiques qui peuvent être causées par l'environnement extérieur, ce qui peut nuire à leur stabilité.

Peu de travaux se sont intéressés à ce processus de fonctionnalisation dans le cas des thiophènes. Des simulations ont été réalisées pour étudier le processus d'adsorption des thiophènes sur des nanotubes de carbone dopés au silicium et au germanium[136]. Les calculs rapportés par cette étude suggèrent que la présence d'atomes de silicium ou de germanium sur les nanotubes de carbone augmente leur réactivité envers les thiophènes en comparaison aux nanotubes purs permettant ainsi une adsorption plus efficace des composés soufrés. Cependant, les nanotubes de carbone dopés au silicium semblent être bien plus performants dans ce processus d'adsorption que les nanotubes dopés au germanium.

La seule étude qui a traité proprement l'adsorption des thiophènes sur les parois externes des nanotubes est une étude théorique par DFT proposée par Denis et *al.*[137].

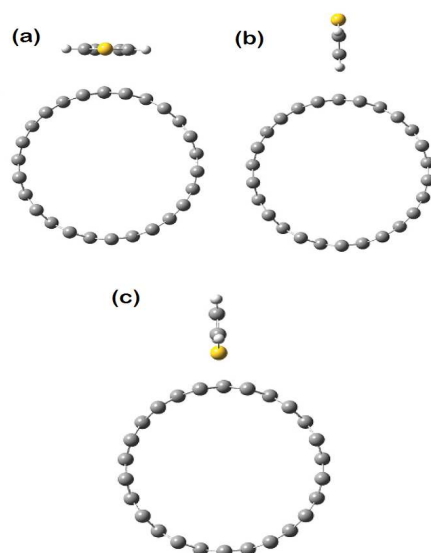


FIGURE 2.6 – Fonctionnalisation non covalente d’un cycle de thiophène sur la paroi externe d’un nanotube de carbone : (a) configuration parallèle. (b) configuration perpendiculaire 2H. (c) configuration perpendiculaire S.[137]

La figure (2.6) illustre les différentes configurations qui ont été considérées pour traiter la fonctionnalisation d’un cycle de thiophène sur les parois externes des nanotubes de carbone de diamètre autour de 1 nm. Les calculs DFT incluant les effets des interactions dispersives ont démontré que le cycle de thiophène préfère s’adsorber parallèlement à la surface externe du nanotube. En effet, l’énergie d’adsorption correspondant à la configuration parallèle (figure (2.6-a)) est de 4.0 kcal/mol. Les autres configurations illustrent le cas où le cycle de thiophène est adsorbé perpendiculairement à la paroi externe du nanotube, exposant dans un cas deux atomes d’hydrogènes à la paroi (figure (2.6-b)) et l’atome de soufre dans l’autre cas (figure (2.6-c)). Les énergies d’adsorption correspondant à ces deux cas sont respectivement de 3.5 kcal/mol et de 1.9 kcal/mol, inférieure à l’énergie d’adsorption de la configuration parallèle. L’énergie d’adsorption du cycle de thiophène a été aussi calculée par rapport aux parois internes des nanotubes de carbone. Cette énergie est, en général, supérieure à l’énergie d’adsorption sur les parois externes, et cela pour les trois configurations considérées. Ceci montre que pour des nanotubes de diamètre autour de 1 nm, le thiophène préfère s’encapsuler à l’intérieur du nanotube que de s’adsorber sur ses parois externes, ce qui est en accord avec des résultats expérimentaux proposés par Goe-ring et *al.*[138]. Cependant, l’adsorption interne et externe deviennent énergétiquement équivalentes si le diamètre des nanotubes augmente. Sur le plan électronique, le calcul des structures de bandes a montré que la structure électronique des nanotubes ne s’altère pas par la fonctionnalisation externe du thiophène, prouvant qu’il n’y a pas de transfert de charges entre les deux systèmes.

Les oligothiophènes constituent un modèle de molécule à caractère unidimension-

nel pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Ceci dit, la considération de molécules bidimensionnelles constitue aussi un cas intéressant pour la construction de systèmes hybrides avec des propriétés modulables. En effet, cette différence structurale peut induire des interactions différentes avec les nanotubes, donnant lieu à de nouveaux effets. Dans ce cadre, les phthalocyanines constituent une classe intéressante de molécules photo-actives pour la fonctionnalisation des nanotubes.

2.4 Fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec des molécules de phthalocyanine

Les molécules de phthalocyanine sont des composés organométalliques qui peuvent être synthétisés avec une variété d'atomes métalliques au centre de leur structure (figure (2.8)). En raison de leur stabilité chimique et thermique élevées, leur caractère semiconducteur et non-toxique ainsi que leurs propriétés optiques remarquables[139], les phthalocyanines peuvent être exploitées pour des applications optoélectroniques (la photovoltaïque, les photodétecteurs, les transistors organiques, les dispositifs à électroluminescence,...)[140, 141, 142, 143, 144].

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux se sont intéressés aux propriétés structurales des phthalocyanines. D'un point de vue expérimental, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, ainsi que la spectroscopie infrarouge ont été utilisées pour sonder l'orientation supramoléculaire des molécules de phthalocyanine[145, 146, 147, 148, 149, 150, 151]. Généralement, dans le cristal de phthalocyanine, les molécules sont empilées sous forme de colonnes, avec un angle d'inclinaison présenté par leur surface par rapport à l'axe d'empilement (figure (2.7)).

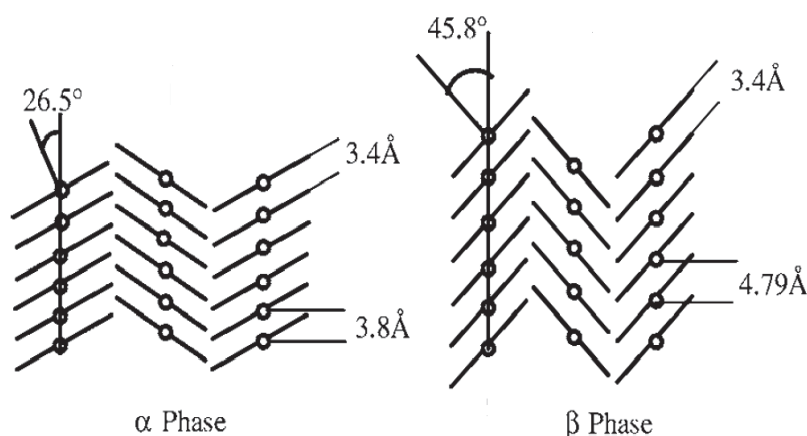


FIGURE 2.7 – Arrangement moléculaire de la phase α et β des phthalocyanines.[152]

Une telle organisation moléculaire induit un large polymorphisme de ces systèmes. En général, les polymorphes les plus courants du cristal de phthalocyanine sont la phase métastable appelée phase α qu'on trouve surtout dans des films de phthalocyanines et la phase stable appelée phase β qui caractérise le cristal à température ambiante (figure (2.7)). La différence principale entre les deux phases se trouve dans l'angle d'inclinaison des colonnes moléculaires. Sindu Louis et *al.* ont reporté un angle d'inclinaison de 26.5° pour la phase α et de 45.8° pour la phase β d'un cristal de phthalocyanine de zinc[152]. Les deux phases présentent la même distance intermoléculaire (au sein du système colonnaire) qui est de 3.4 \AA , cohérente avec la distance de van der Waals trouvée dans ce genre de systèmes, alors que la distance entre deux atomes métalliques adjacents est de 3.8 \AA dans la phase α et 4.79 \AA dans la phase β .

Théoriquement, plusieurs travaux *ab initio* ont rapporté les modes de vibrations infrarouge et Raman observés expérimentalement[153, 154] dans les cristaux de phthalocyanine, ainsi que le calcul de la structure électronique de ces composés[155].

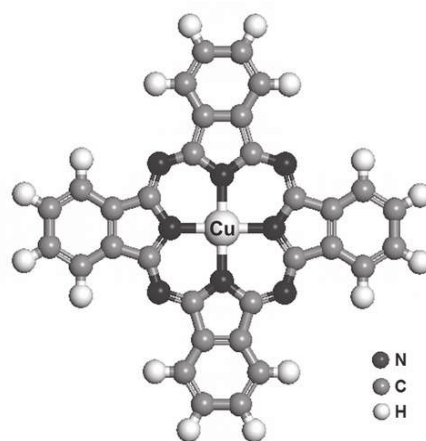


FIGURE 2.8 – Structure atomique d'une molécule de phthalocyanine. La figure illustre le cas d'une phthalocyanine de cuivre.[155]

La cavité interne des nanotubes de carbone peut être utilisée pour créer de nouveaux assemblages unidimensionnels de molécules de phthalocyanine, leurs procurant ainsi de nouvelles propriétés magnétiques et optoélectroniques modulable au niveau moléculaire. Les premiers travaux dans ce cadre concernent l'encapsulation des phthalocyanines de cobalt dans des nanotubes de carbone multifeuillets[156]. Des mesures de microscopie électronique en transmission effectuées sur des nanotubes multifeuillets de diamètre intérieur égale à 1.5 nm ont démontré l'encapsulation des molécules. Mais bien que les nanotubes apparaissent clairement remplis, aucune évidence concernant la conformation des molécules encapsulées n'a pu être observée. La molécule de phthalocyanine peut être approximée par un carré avec une surface mesurant $11 \times 11 \text{ \AA}^2$ [157, 158]. Comme le rayon de van der Waals d'un atome de carbone sp^2 de la paroi interne du nanotube est de 0.15

nm, cela restreint l'espace interne susceptible d'accueillir la molécule de phthalocyanine de cobalt à un cylindre interne de 1.2 nm de diamètre, ce qui est inférieur à la dimension correspondant à la diagonale de la molécule. Ceci implique que la molécule ne peut pas s'insérer dans le nanotube avec sa surface perpendiculaire à l'axe du nanotube, et doit s'incliner d'un angle inférieur à 53° par rapport à ce dernier pour rendre l'encapsulation possible. Une fois à l'intérieur, la molécule ne peut pas bouger pour s'aligner avec les autres molécules encapsulées. Des mesures d'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) ont montré que dans ce cas les molécules de phthalocyanine de cobalt s'empilent à l'intérieur des nanotubes avec un angle d'inclinaison de $36^\circ \pm 5^\circ$, ce qui indique une coexistence des deux phases cristalline α et β à l'intérieur des nanotubes. Cependant, dans le cas des nanotubes multifeuillets de grands diamètres, la phthalocyanine de cobalt peut entrer librement à l'intérieur du nanotube, et se mettre sous son état le plus stable par rapport aux molécules voisines.

Des mesures de spectroscopie de photoémission ont mis en évidence des interactions d'hybridation entre les molécules de phthalocyanine de cobalt encapsulées et les parois internes des nanotubes de carbone[159]. Ces mesures ont montré l'existence d'ions de Co^{3+} , montrant qu'une densité d'électrons est transférée par les molécules de phthalocyanine de cobalt aux nanotubes.

Des calculs DFT s'intéressant aussi à la conformation structurale d'une molécule de phthalocyanine de cobalt encapsulée dans un nanotube de carbone ont prédit que l'atome de cobalt sort du plan de la molécule avec un déplacement de l'ordre de l'Angström, induisant un changement de symétrie de la molécule à l'intérieur du nanotube en comparaison à celle à l'état isolé[160].

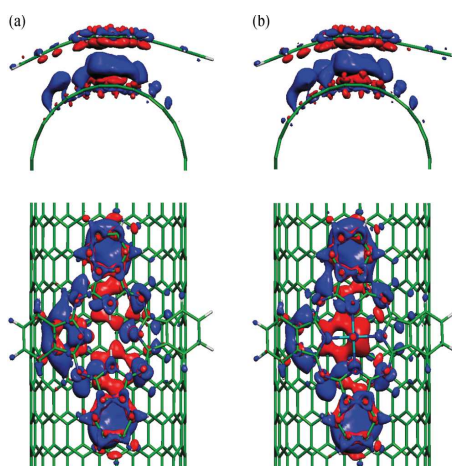


FIGURE 2.9 – Différence de densité de charges après l'adsorption des molécules de : (a) H_2Pc et (b) ZnPc sur les nanotubes de carbone. Les zones bleues et rouges représentent la perte et l'accumulation des charges, respectivement.[161]

Une étude théorique récente s'est intéressée à l'adsorption des molécules de phthalocyanine sur les parois externes d'un nanotube de carbone[161]. Les deux types de molécules

considérés sont la phthalocyanine sans atome central (H_2Pc) et la phthalocyanine de zinc. Les calculs DFT ont montré une forte énergie d'adsorption des cycles de la molécule sur les parois du nanotube arrivant jusqu'à 1.5 eV. Pour sonder l'influence de cette adsorption sur les propriétés électronique, la densité électronique échangée entre les deux systèmes (figure (2.9)) est calculée comme suit :

$$\Delta\rho = \rho_{NT-ZnPc} - (\rho_{NT} + \rho_{ZnPc}). \quad (2.1)$$

où $\rho_{NT-ZnPc}$ est la densité électronique du système total, ρ_{NT} celle du nanotube et ρ_{ZnPc} celle des phthalocyanines. Dans la figure (2.9), les surfaces bleues (rouges) correspondent aux régions où $\Delta\rho$ est négative (positive), montrant respectivement les zones de perte et d'accumulation des charges. Dans le cas des molécules de phthalocyanine de zinc, la charge transférée à la molécule tend à se localiser autour de l'atome central de zinc.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les données bibliographiques portant sur la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone avec des molécules organiques. Nous avons montré qu'une large famille de ces molécules peut être incorporée dans la cavité interne des nanotubes de carbone, en mettant l'accent sur les différents processus d'interactions engendrés par cette fonctionnalisation. Par la suite, nous nous sommes intéressés aux deux systèmes modèles qui seront étudiés dans cette thèse, à savoir les oligomères de thiophène et les phthalocyanines encapsulées et adsorbées sur les parois externes des nanotubes de carbone. La plupart des travaux théoriques se sont concentrés sur l'étude des propriétés structurales et électroniques de ces systèmes. Ces travaux ont montré que l'un des facteurs principaux qui influence la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, et plus particulièrement l'encapsulation, est leur diamètre. En effet, ce facteur contrôle en grande partie le nombre de molécules encapsulées, ainsi que l'organisation moléculaire dans la cavité interne des nanotubes.

Cependant, la nature de l'interaction entre la matrice hôte et les molécules organiques reste une question largement ouverte. En effet, les travaux qui ont traité de l'encapsulation des oligothiophènes ne convergent pas sur la nature et l'importance du transfert de charges. Alors que la plupart des travaux théoriques traitant des propriétés électroniques de ces systèmes prévoient un transfert de charges très négligeable[17, 16, 15], les mesures spectroscopiques expérimentales ont mis en évidence un transfert de charges photo-induit[162]. De ce fait, Nous avons décidé de mener une étude qui couple des modélisations aux propriétés vibrationnelles des nanotubes particulièrement sensibles aux interactions inter-systèmes. En effet, la complexité des systèmes se ressent directement sur les résultats expérimentaux issus des mesures spectroscopiques, et l'information primordiale sur la

dynamique vibrationnelle n'est pas toujours évidente à extraire directement. Ainsi, une modélisation des techniques spectroscopiques, comme l'absorption infrarouge, permettrait une compréhension plus profonde des modes de phonons obtenus expérimentalement. Par exemple, l'attribution théorique des modes infrarouge donnera une idée plus claire sur l'effet de la fonctionnalisation sur le nanotube comme sur les molécules encapsulées, ce qui va permettre de mieux sonder l'interaction inter-systèmes fournissant plus d'évidences sur le transfert de charges. C'est dans cette logique que nous avons choisi de nous intéresser à l'étude théorique de la dynamique vibrationnelle des nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des oligothiophènes, sachant qu'aucune étude théorique précédente n'a rapporté des informations sur le profil vibrationnel de ces systèmes.

Le transfert de charges est aussi un point de discussion important dans les cas de la fonctionnalisation des phthalocyanines vu la rareté des travaux qui ont traité de ce sujet. Ainsi, l'intérêt porté à ces systèmes suit le même raisonnement que celui qui nous a poussé à étudier le cas des oligothiophènes.

Dans la suite de ce manuscrit, nous allons exposer les différentes méthodes et le formalisme nécessaire à la modélisation de la dynamique vibrationnelle des systèmes moléculaires.

Deuxième partie :
Bases théoriques pour la
modélisation de la dynamique
vibrationnelle

Chapitre 3

Méthodes quantiques de modélisation des systèmes moléculaires

3.1 Introduction

Au cours des trois dernières décennies, les méthodes *ab initio* sont devenues un outil essentiel dans l'étude des atomes et des molécules, et plus encore dans la modélisation des systèmes complexes comme ceux découlant de la biologie ou la science des matériaux. Le but ultime des méthodes *ab initio* est la résolution numérique de l'équation de Schrödinger compte tenu seulement des positions d'une collection de noyaux atomiques, et du nombre total d'électrons dans un système donné, sans avoir recours à des ajustements par des modèles empiriques ou par l'expérience. La possibilité d'obtenir des résultats de "bonne qualité" issus de la résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes contenant des centaines d'atomes a révolutionné la capacité des méthodes numériques à aborder des problèmes importants et complexes dans une large gamme de disciplines.

Les méthodes *ab initio* présentent une famille d'outils de modélisation moléculaire aux côtés des méthodes classiques et semi-empiriques. Les méthodes classiques de type dynamique moléculaire simulent le mouvement des atomes d'un système moléculaire, ainsi que l'évolution de sa configuration spatiale et temporelle à partir des équations de la mécanique classique[163]. Une description newtonienne des mouvements est donc établie. Les équations du mouvement sont alors intégrées numériquement à partir des forces dérivées d'un potentiel empirique qui doit être correctement paramétré. Cette méthode traite les corrélations électroniques d'une manière implicite, et de ce fait présente l'avantage d'être très économique en temps de calcul. Les méthodes semi-empiriques, comme les méthodes *ab initio*, se basent sur les lois de la mécanique quantique. Les méthodes semi-empiriques sont dérivées de la méthode Hartree-Fock[164] qui constitue l'une des deux

grandes catégories des méthodes *ab initio*. La grande différence entre les méthodes semi-empiriques et la méthode Hartree-Fock se manifeste dans le fait que ces méthodes semi-empiriques mettent en jeu des grandeurs physiques ajustées par rapport à l'expérience, ce qui vient compenser la non considération du calcul des intégrales tenant compte du recouvrement des orbitales atomiques entre elles[165]. Néanmoins, même si les méthodes semi-empiriques présentent l'avantage de la réduction du temps de calcul par rapport aux méthodes *ab initio*, elles restent la plupart du temps “moins précises” que ces dernières, mais sont globalement “plus précises” que les méthodes classiques.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons par la suite à l'autre grande catégorie des méthodes *ab initio*, qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[166]. Cette méthode qui se base surtout sur la densité électronique au lieu de la fonction d'onde s'avère être l'outil de choix pour le traitement des systèmes moléculaires. En effet, la précision de calcul combiné à l'économie du temps de calcul par rapport aux autres méthodes *ab initio*, rendent le choix de la DFT naturel et pratique. Nous essayerons, par cette simple introduction, de lever quelques secrets de cette “boîte noire”, qui, utilisant juste la densité électronique d'un système, permet de tirer son énergie ainsi que d'autres propriétés de son état fondamental. La DFT tire ses racines de la mécanique quantique, et un rappel de quelques concepts quantiques élémentaires est donc nécessaire. Tout d'abord, nous rappellerons l'équation de Schrödinger d'un système donné, en introduisant l'opérateur Hamiltonien de ce système. Nous énoncerons par la suite l'approximation de Born-Oppenheimer qui constitue le point de départ de presque toutes les méthodes *ab initio*. Nous introduirons quelques concepts importants, comme l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique et l'utilisation du déterminant de Slater pour exprimer cette antisymétrie, ce qui constitue l'idée de départ des méthodes Hartree-Fock, qui représentent souvent un sujet de discussion par rapport à la DFT. Par la suite, nous aborderons la DFT plus en détail en énonçant les théorèmes de Hohenberg et Kohn, ainsi que le système d'équations de Kohn et Sham. A côté de la théorie, nous relèverons aussi quelques aspects techniques de la DFT, comme l'introduction des bases de développement et des pseudopotentiels.

3.2 Aspects quantiques et concepts mathématiques des méthodes *ab initio*

3.2.1 Equation de Schrödinger d'un système moléculaire

Le but principal de la plupart des méthodes quantiques est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps d'un système moléculaire constitué de M noyaux et N électrons :

$$\mathcal{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (3.1)$$

où les vecteurs $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ et $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ représentent respectivement l'ensemble des coordonnées des N électrons et M noyaux du système moléculaire. \mathcal{H} est l'opérateur Hamiltonien du système moléculaire en l'absence de champ magnétique ou électrique. C'est un opérateur différentiel qui représente la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du système. Il peut s'écrire, dans l'approximation non relativiste, sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{en} + V_{nn} + V_{ee}. \quad (3.2)$$

Les deux premiers termes qui décrivent respectivement les énergies cinétiques des noyaux et des électrons s'écrivent sous la forme :

$$T_n = - \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{2m_I}, \quad (3.3)$$

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2}, \quad (3.4)$$

Où m_I est la masse du noyau I et Δ_i est l'opérateur Laplacien qui s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (3.5)$$

Les trois derniers termes définissent l'énergie potentielle du système moléculaire et représentent, respectivement, l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons, la répulsion coulombienne entre les noyaux, et celle entre les électrons. Ces trois termes s'expriment comme suit :

$$V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (3.6)$$

$$V_{nn} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.7)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.8)$$

Où les indices I et J dénotent l'ensemble des noyaux, tandis que i et j dénotent

l'ensemble des électrons. Z est le numéro atomique. Toutes ces équations, et celles qui en découleront dans la suite de ce chapitre, seront exprimées dans le système d'unités atomiques¹, qui est le système utilisé dans la plupart des modélisations de type *ab initio*.

$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ est la fonction d'onde d'un état stationnaire du système moléculaire, qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales des électrons, et de $3M$ coordonnées spatiales des noyaux. Cette fonction d'onde contient toutes les informations qui peuvent être connues sur le système moléculaire. Finalement, E est l'énergie de l'état stationnaire décrit par $\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$.

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (3.1) permet en principe de connaître la fonction d'onde Ψ et l'énergie E décrivant le système moléculaire. Cependant, en raison du nombre très important de degrés de liberté contenu dans cette équation, le problème est bien trop complexe pour être résolu sous cette forme (problème de type $(3M + 3N)$ -corps). Par conséquent, le recours à des approximations s'avère être inévitable dont la première est l'approximation de Born-Oppenheimer.

3.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger (3.1) peut être simplifiée si on tire avantage de la différence significative entre les masses des noyaux et des électrons. En effet, le proton a une masse environ 1836 fois plus élevée que celle de l'électron. Ainsi, le mouvement des noyaux est très lent par rapport à celui des électrons, et les électrons peuvent être considérés comme se déplaçant dans un champ de noyaux fixes. C'est la fameuse approximation de Born-Oppenheimer² [167, 168]. Il s'ensuit que la fonction d'onde Ψ du système moléculaire peut être approximée par le produit d'une fonction d'onde électronique Ψ_{elec} , dans laquelle les coordonnées nucléaires interviennent uniquement en tant que paramètres, et d'une fonction d'onde nucléaire Ψ_{nucl} , telle que :

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}\}), \quad (3.9)$$

où le signe “;” souligne la dépendance paramétrique des coordonnées nucléaires dans Ψ_{elec} .

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de Schrödinger (3.1) se ramène à la résolution de deux équations interdépendantes via le terme $E_{elec}(\{\mathbf{R}\})$ associé à l'énergie électronique :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}\}) \Psi_{elec}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \quad (3.10)$$

1. $\hbar = m_e = e = 1$, où m_e et e sont respectivement la masse de l'électron et la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

2. Soulignons que dans toutes les études des liaisons chimiques, des molécules ou même des solides, on commence par effectuer l'approximation de Born-Oppenheimer, qui revient à éliminer le mouvement des noyaux de l'équation de Schrödinger. Cependant, il faut garder à l'esprit que cette approximation peut être mise en défaut avec par exemple l'effet Jahn-Teller.

$$[T_n + V_{nn} + E_{elec}(\{\mathbf{R}\})] \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}\}) = E \Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}\}). \quad (3.11)$$

Les Hamiltoniens relatifs à ces deux équations définissent ainsi l'Hamiltonien électronique H_{elec} ,

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{en}, \quad (3.12)$$

et l'Hamiltonien nucléaire H_{nucl} ,

$$H_{nucl} = T_n + V(\{\mathbf{R}\}), \quad (3.13)$$

où la fonction $V(\{\mathbf{R}\})$,

$$V(\{\mathbf{R}\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}\}) + V_{nn}, \quad (3.14)$$

est appelée suivant le type de modélisation qu'on effectue : hyper-surface d'énergie potentielle, potentiel d'interaction ou encore champ de force.

La première équation (3.10) donne l'énergie électronique $E_{elec}(\{\mathbf{R}\})$ pour chaque configuration nucléaire $\{\mathbf{R}\}$ tandis que la seconde équation (3.11) décrit les vibrations de la molécule pour un état électronique donné. Dans l'équation (3.11), les degrés de liberté électroniques n'apparaissent plus de façon explicite mais sont contenus implicitement dans le potentiel d'interaction V , c'est pourquoi, en raison de la masse importante des noyaux par rapport à celle des électrons, la dynamique des noyaux peut être avantageusement décrite en remplaçant la résolution de l'équation (3.11) par son équivalent classique, c'est à dire par la résolution de l'équation de Newton. C'est ce qui est souvent fait en pratique. Nous reviendrons sur le principe de résolution de cette équation, qui est à la base des études de la dynamique des réseaux, dans le chapitre 4 consacré à la théorie des phonons. Ainsi, le but de la modélisation *ab initio* est de résoudre, à l'aide du formalisme de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger "électronique" (3.10). Par conséquent, à partir de maintenant, et ce jusqu'à la fin de ce chapitre, nous nous intéresserons uniquement à la résolution de cette équation. Afin de ne pas alourdir les notations dans les formules mathématiques, l'indice "elec" sera supprimé et lorsque nous parlerons de fonctions d'onde, d'Hamiltoniens et d'équation de Schrödinger, il sera sous-entendu qu'il s'agit respectivement des fonctions d'onde "électroniques", de l'Hamiltonien "électronique" (3.12) et de l'équation de Schrödinger "électronique" (3.10).

Le premier et le dernier terme de l'Hamiltonien (3.12) sont mono-électroniques et ne posent pas de problème particulier pour la résolution de l'équation de Schrödinger (3.10). Toute la difficulté réside entièrement dans le terme d'interaction électron-électron V_{ee} qui empêche, à cause de la non séparabilité de l'Hamiltonien (3.12), de trouver une solution analytique au problème. Ainsi, pour déterminer la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental du système moléculaire, nous devons faire des approximations supplémentaires.

3.3 L'approximation de Hartree

3.3.1 Principe variationnel

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème principal qui se pose lors de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire est la détermination de l'état fondamental de ce système à partir de l'Hamiltonien lui correspondant.

Il existe une méthode permettant l'approche systématique de la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 d'un système moléculaire, c'est à dire l'état de plus basse énergie E_0 de ce système. C'est le principe variationnel, qui est largement utilisé en quantique. En mécanique quantique, la valeur moyenne d'une observable donnée représentée par un opérateur \mathcal{O} en utilisant n'importe quelle fonction d'onde normalisée³, Ψ_{essai} , est donnée par l'équation suivante :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \Psi_{essai} | \mathcal{O} | \Psi_{essai} \rangle \quad (3.15)$$

Le principe variationnel postule que l'énergie calculée via l'équation (3.15) comme la valeur moyenne de l'opérateur Hamiltonien \mathcal{H} pour une fonction d'onde Ψ_{essai} sera toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental :

$$\langle \Psi_{essai} | \mathcal{H} | \Psi_{essai} \rangle = E_{essai} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.16)$$

L'égalité entre les deux énergies sera établie si et seulement si Ψ_{essai} est identique à Ψ_0 . Donc, la stratégie à suivre pour trouver la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental consiste à minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ en essayant toutes les fonctions d'onde éligibles décrivant les états du système. L'éligibilité de ces fonctions d'onde requiert certaines conditions pour qu'elles aient un sens physique. Par exemple, une fonction d'onde éligible devrait être continue et intégrable, sinon la vérification de la condition de normalisation sera impossible. La fonction d'onde qui fournira la plus petite énergie sera Ψ_0 et cette énergie sera l'énergie E_0 de l'état fondamental. Cependant, une recherche de toutes les fonctions d'onde éligibles est évidemment impossible. En pratique, le principe variationnel est appliqué sur un sous-ensemble des fonctions d'onde possibles. Le choix de ce sous-groupe se fait de tel sorte que le résultat donne la meilleure approximation possible de la fonction d'onde exacte de l'état fondamental. Il est important de garder à l'esprit que la restriction du domaine de recherche à un sous-ensemble de fonctions d'onde fait que la fonction d'onde exacte ne peut pas être identifiée sauf si elle fait partie de ce sous-ensemble, ce qui est généralement improbable.

3. En général, une fonction d'onde $\Psi(x)$ est dite normalisée si elle vérifie la condition : $\int |\Psi(x)|^2 dx = 1$.

3.3.2 Principe de la méthode de Hartree

En 1927, Hartree proposa une méthode de résolution numérique de l'équation de Schrödinger. C'est la méthode du champ *auto-cohérent* qui est mieux connue sous son expression anglaise *self-consistent field method (SCF)* [169, 170, 171]. Dans le modèle de Hartree, la fonction d'onde de l'état fondamental est recherchée sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques. Cependant, comme ces fonctions d'onde mono-électroniques sont inconnues, la méthode consiste à les déterminer de manière à minimiser l'énergie du système (principe variationnel). On est ainsi amené à résoudre de manière *auto-cohérente* un ensemble de N équations, dites équations de Hartree, dont la structure est similaire à celle d'une équation de Schrödinger à une particule dans laquelle les interactions inter-électroniques sont remplacées par un terme de champ moyen.

3.3.3 Equations de Hartree

La fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 est recherchée sous la forme d'une fonction d'essai Ψ_H , appelée fonction de Hartree, qui est exprimée sous la forme d'un produit de fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i ($i = 1, \dots, N$) telle que [169, 170, 171] :

$$\Psi_H(\{\mathbf{r}\}) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (3.17)$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique ψ_i ($i = 1, \dots, N$), qu'on nomme également orbitale en chimie quantique, vérifie la condition d'orthonormalisation,

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (3.18)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$).

L'énergie E_0 de l'état fondamental du système est donnée par le théorème variationnel,

$$E_0 = \min_{\Psi_H} E[\Psi_H], \quad (3.19)$$

où la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ est définie par :

$$E[\Psi_H] = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle. \quad (3.20)$$

Compte tenu de la condition d'orthonormalisation (3.18), la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ peut se réécrire comme

$$E[\Psi_H] = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N J_{ij}, \quad (3.21)$$

où

$$H_i = \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) \left| -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right| \psi_i(\mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (3.22)$$

et

$$J_{ij} = \left\langle \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \psi_i(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (3.23)$$

Afin d'obtenir la meilleure approximation de l'énergie E_0 et de la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental du système, nous devons à présent minimiser la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ par rapport à la fonction d'onde de Hartree. Pour cela, nous devons faire varier les fonctions ψ_i de façon à ce que la fonctionnelle $E[\Psi_H]$ soit minimale, mais nous devons aussi nous assurer que les fonctions d'onde ψ_i restent orthonormées durant la procédure de minimisation (problème de Dirichlet). Mathématiquement, cela revient à chercher le minimum de la fonctionnelle :

$$F[\psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_n(\mathbf{r}_n)] = E[\psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2), \dots, \psi_N(\mathbf{r}_N)] - \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle, \quad (3.24)$$

où les coefficient ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange.

La minimisation de la fonctionnelle (3.24) conduit finalement au système d'équations intégral-différentielles de Hartree :

$$\left[-\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \langle \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad (3.25)$$

où nous avons posé $\epsilon_i = \epsilon_{ii}$.

3.3.4 Discussion

Les N équations de Hartree (3.25) ont la forme de N équations de Schrödinger à une particule dans lesquelles le terme de champ moyen V_H , appelé potentiel de Hartree,

$$V_H = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \langle \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_j \rangle, \quad (3.26)$$

remplace le terme associé aux interactions inter-électroniques. Physiquement, ce champ moyen représente l'énergie d'interaction moyenne de l'électron i avec l'ensemble des autres électrons. Cette moyenne est une fonctionnelle des orbitales ψ_j . Le multiplicateur de Lagrange ϵ_i apparaît alors comme l'énergie de l'électron i dans l'état ψ_i . Ainsi, chaque fonction ψ_i peut être déterminée en résolvant l'équation de Schrödinger à une particule correspondante à l'électron i à condition que toutes les autres fonctions ψ_j ($j \neq i$)

soient connues. En pratique, la résolution de ce problème se fait par approximations successives. Pour cela, on commence par choisir un ensemble de fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i . C'est l'approximation d'ordre zéro. On calcule les intégrales H_i et J_{ij} et on résout les équations de Hartree pour chaque électron i . On en tire un premier ensemble de solution $\psi_i^{(1)}$ et les énergies ϵ_i correspondantes : c'est l'approximation d'ordre 1. Avec les fonctions $\psi_i^{(1)}$, on calcule de nouvelles énergies d'interaction V_H . Puis, on résout les nouvelles équations de Hartree pour chaque électron i et on obtient de nouvelles fonctions $\psi_i^{(2)}$: c'est l'approximation d'ordre 2. On re-calcule alors de nouvelles énergies d'interaction V_H et ainsi de suite. On continue ainsi jusqu'à ce que les énergies d'interaction V_H calculées à l'approximation d'ordre n coïncident avec celles obtenues à l'approximation d'ordre $(n - 1)$ précédente, à la précision qu'on s'est fixée. C'est ce qui a fait qualifier la méthode de Hartree, la méthode de champ *auto-cohérent*.

3.4 Approximation de Hartree-Fock

3.4.1 Limitations de la méthode de Hartree

L'approche de Hartree consistant à écrire la fonction d'onde du système sous la forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectroniques n'est pas rigoureuse du fait qu'elle associe une fonction d'onde donnée à un électron donné (par exemple, ψ_1 à r_1), ce qui va à l'encontre du principe d'indiscernabilité des électrons. De plus, l'expression de la fonction d'onde sous cette forme ne prend pas en compte l'antisymétrie résultante de l'échange entre les électrons. D'autre part, la méthode de Hartree ne considère pas le spin des électrons, et de ce fait néglige le principe d'exclusion de Pauli. Vers 1930, Fock a apporté une correction à la méthode de Hartree en introduisant non seulement le spin des électrons aux niveaux des fonctions d'onde mono-électroniques, mais également en exprimant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant pour prendre en compte l'échange entre deux électrons : c'est ce que l'on appelle l'approximation de Hartree et Fock[172, 164].

3.4.2 Equations de Hartree-Fock

Comme discuté précédemment, il est impossible de minimiser la fonctionnelle $E[\Psi]$ en essayant toutes les fonctions d'onde éligibles. De ce fait, il faut définir un ensemble adapté de fonctions d'onde qui peut offrir une approximation physique raisonnable à la fonction d'onde exacte. Dans l'approximation de Hartree-Fock, cet ensemble s'exprime comme un produit antisymétrique de N fonctions d'onde mono-électroniques $\chi_i(x_i)$. Ce produit est usuellement appelé déterminant de Slater :

$$\Psi_{HF}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.27)$$

Les fonctions d'onde mono-électroniques $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ sont appelées spin-orbitales, et elles sont construites à partir du produit d'une orbitale spatiale $\psi_i(\mathbf{r})$ et d'une des deux fonctions de spin $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$, comme suit :

$$\chi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\sigma(s), \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (3.28)$$

Les fonctions de spin présentent la caractéristique d'être orthonormées, c'est à dire, $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$ et $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$. Les spin-orbitales sont elles aussi choisies afin de respecter la condition d'orthonormalisation :

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (3.29)$$

Les spin-orbitales ont la même interprétation physique que les fonctions d'onde : $\int |\chi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x}$ représente la probabilité de trouver un électron de spin σ dans un élément de volume $d\mathbf{r}$. Le préfacteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure que la fonction $\Psi_{HF}(\{\mathbf{r}\})$ vérifie la condition de normalisation. Le déterminant de Slater (3.27) est en effet antisymétrique puisqu'un déterminant change de signe par commutation de deux lignes ou deux colonnes.

Maintenant que la forme de la fonction d'onde est précisée, la prochaine étape est d'utiliser le principe variationnel pour trouver le "meilleur" déterminant de Slater, c'est à dire celui qui fournira l'énergie la plus basse. Par conséquent, il faut faire varier les spin-orbitales $\chi_i(\mathbf{x}_i)$, sous la contrainte qu'elles restent orthonormées (équation (3.29)), d'une manière à ce que l'énergie obtenue à partir du déterminant de Slater soit minimale.

La valeur moyenne de l'opérateur Hamiltonien calculée avec un déterminant de Slater peut être obtenue en développant le déterminant et en construisant les termes individuels correspondants aux différentes contributions de l'Hamiltonien. Ce qui fait que l'énergie de Hartree-Fock peut s'écrire sous la forme :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N [(ii|jj) - (ij|ji)], \quad (3.30)$$

où

$$H_i = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[-\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_I|} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (3.31)$$

définie la contribution due à l'énergie cinétique et à l'interaction attractive électron-

noyaux, et

$$(ii|jj) = \iint \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_i^*(\mathbf{x}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2, \quad (3.32)$$

$$(ij|ji) = \iint \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\chi_i^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2, \quad (3.33)$$

sont appelés respectivement intégrale de Coulomb et intégrale d'échange. L'énergie E_{HF} de l'équation (3.30) est une fonctionnelle des spin-orbitales, $E_{HF} = E[\{\chi_i\}]$. Donc, la minimisation de cette fonctionnelle se base sur le choix des $\{\chi_i\}$. De plus, la contrainte d'orthonormalisation des $\{\chi_i\}$ au cours du processus de minimisation introduit dans ce cas aussi les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i . Le système d'équations (3.34) représente les équations de Hartree-Fock, qui détermine les "meilleures" spin-orbitales, c'est à dire celles qui permettent à E_{HF} d'atteindre sa valeur minimale.

$$F_i\chi_i = \epsilon_i\chi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.34)$$

Les N équations ont l'apparence d'équations aux valeurs propres, où les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i sont les valeurs propres de l'opérateur de Fock F qui est monoélectronique et définit par [172, 164] :

$$F_i = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{I=1}^K \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + V_{HF}(i). \quad (3.35)$$

Les deux premiers termes sont l'énergie cinétique et le potentiel d'attraction entre les électrons et les noyaux. $V_{HF}(i)$ est le potentiel de Hartree-Fock. C'est le potentiel de répulsion moyen exercé sur l'électron i par les autres $N - 1$ électrons. De ce fait, le potentiel de répulsion électronique en $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ dans l'opérateur Hamiltonien est remplacé par un potentiel $V_{HF}(i)$ relatif à un électron où la répulsion entre les électrons est prise en compte d'une façon moyenne. V_{HF} s'écrit de la façon suivante :

$$V_{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_{j=1}^N (J_j(\mathbf{x}_1) - K_j(\mathbf{x}_1)). \quad (3.36)$$

L'opérateur de Coulomb,

$$J_j(\mathbf{x}_1) = \int |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{x}_2, \quad (3.37)$$

représente la répulsion que l'électron à la position \mathbf{x}_1 ressent à cause de la distribution de charge moyenne d'un autre électron à la position \mathbf{x}_2 sur la spin-orbitale χ_j . Cette répulsion entre l'électron à la position \mathbf{x}_1 et l'électron à la position \mathbf{x}_2 est mesurée par la probabilité $|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2$ que le deuxième électron se trouve à ce point de l'espace.

Le deuxième terme de l'équation (3.36) est l'opérateur d'échange du potentiel de Hartree-Fock. Cet opérateur n'a pas d'interprétation classique et ne peut être défini que par son application à la spin-orbitale :

$$K_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2. \quad (3.38)$$

Comme montré sur l'équation ci-dessus, l'opérateur $K_j(\mathbf{x}_1)$ conduit à un échange de variables dans les deux spin-orbitales. Il est important de rappeler que ce terme d'échange est totalement dû à l'antisymétrie du déterminant de Slater et s'applique à tous les fermions en général, qu'ils soient neutres ou chargés. D'un autre côté, on peut facilement voir que la valeur moyenne des opérateurs $J_j(\mathbf{x}_1)$ et $K_j(\mathbf{x}_1)$ correspond respectivement à l'intégrale de Coulomb et à l'intégrale d'échange dans les équations (3.32) et (3.33).

L'opérateur de Fock F dépend par l'intermédiaire du potentiel de Hartree-Fock des spin-orbitales qu'il faut déterminer pour résoudre le système d'équations de Hartree-Fock, ce qui fait que ce système d'équations ne peut être résolu directement. La solution est alors déterminée de façon itérative où les spin-orbitales sont déterminées à partir de leur propre potentiel. Ceci se fait par la résolution des équations de Hartree-Fock en utilisant un ensemble de spin-orbitales initial, ce qui fournira un nouvel ensemble utilisé pour la prochaine itération de la résolution, et cela jusqu'à ce que la différence entre l'ensemble d'entrée et de sortie soit inférieure à la précision considérée. Ceci dit les équations de Hartree-Fock sont toujours difficiles à résoudre, et en pratique la notion de base de développement est introduite. En effet, les orbitales sont développées sous forme de combinaison linéaire de fonctions prédéfinies qui sont généralement des gaussiennes centrées sur les positions des noyaux. Ceci rend plus facile la manipulation des équations, puisque les inconnues sont dans ce cas de simples coefficients numériques au lieu des des fonctions tridimensionnelles représentant les orbitales.

3.4.3 Corrélation électronique

L'approximation de Hartree-Fock consistant à remplacer la fonction d'onde par un déterminant de Slater décrit une partie significative de la physique des systèmes à plusieurs électrons. Cependant, ce déterminant ne correspond jamais à la fonction d'onde exacte. Ainsi, le principe variationnel donne toujours une énergie E_{HF} plus grande que l'énergie exacte E_0 de l'état fondamental du système. La différence entre ces deux énergies est appelée énergie de corrélation :

$$E_c = E_0 - E_{HF}. \quad (3.39)$$

E_c est négative puisque $E_0 < E_{HF}$, et elle mesure l'erreur induite par l'approximation de Hartree-Fock. Cette erreur vient de la mauvaise description de la corrélation

électronique dans le système. En effet, il existe deux types de répulsions électroniques : la répulsion coulombienne classique qui est induite par les charges électriques des électrons, et la répulsion de Fermi qui concerne les électrons de même spin (principe d'exclusion de Pauli). Cette dernière répulsion ne pose pas de problème puisqu'elle est prise en compte par les spin-orbitales constituant la fonction d'onde. Ce qui fait que la probabilité de trouver deux électrons de même spin proche l'un de l'autre est nulle. Par contre, c'est la répulsion coulombienne instantanée entre les électrons qui donne lieu à cette énergie de corrélation. Comme il a été précisé avant, la partie de l'Hamiltonien décrivant la répulsion entre les électrons est remplacé par le potentiel V_{HF} qui décrit cette répulsion comme étant l'interaction entre un électron et une densité de charge moyenne des autres électrons. Cette approche néglige le fait que l'électron va pousser les autres électrons en se déplaçant. Ce qui fait que dans l'approximation de Hartree-Fock les électrons sont souvent proches les uns des autres. Par conséquent, le terme $\frac{1}{|r_1-r_2|}$ dans le potentiel V_{HF} (par l'intermédiaire des opérateurs J_j et K_j) devient grand, ce qui implique une surestimation de l'énergie E_{HF} par rapport à E_0 .

Il en découle que l'énergie totale d'un système ne peut être calculée à moins de 0.2% dans le meilleur des cas. Or, une précision plus grande est nécessaire pour prédire les longueurs de liaison ou même calculer les réponses vibrationnelles des molécules.

L'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock reste exacte pour un système d'électrons non corrélés. Signalons tout de même que des méthodes dites "post-Hartree-Fock" ou de "seconde génération" ont été mises au point pour incorporer une partie des corrélations électroniques négligées par la méthode Hartree-Fock. Ces méthodes, extrêmement limitées en raison de leurs temps de calcul énorme, sont très complexes et dépassent largement le cadre de cette introduction.

3.5 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Nous avons vu dans la méthode de Hartree et de Hartree-Fock que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien (3.12), à la fois l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental, peuvent être déterminées (ou du moins avec une bonne approximation) en minimisant la fonctionnelle $E[\Psi]$. La fonction d'onde est une quantité très importante en mécanique quantique car elle représente toutes les informations qu'il est possible de connaître sur un système. C'est la raison pour laquelle toutes les études conventionnelles de la mécanique quantique ont été développées en l'utilisant comme quantité fondamentale. Cependant, comme la fonction d'onde dépend de $4N$ degrés de liberté (trois degrés de liberté décrivent la position et un autre caractérise le spin de chaque électron), ce nombre de degrés de liberté peut être très important suivant la taille du système auquel nous avons

à faire et rend ainsi le problème de la minimisation de la fonctionnelle $E[\Psi]$ insoluble. Par conséquent, est-ce que la connaissance de la fonction d'onde est vraiment nécessaire pour résoudre le problème d'un système de N -électrons en interaction décrit par l'Hamiltonien (3.12) ? Ne pourrait-on pas remplacer, de manière équivalente, la fonction d'onde par une autre quantité possédant un nombre moins important de degrés de liberté ? Ces questions constituent le point de départ de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

3.5.1 Densité électronique

La notion de probabilité de trouver un électron dans une partie de l'espace donnée par la fonction d'onde ($\int |\Psi(\{\mathbf{r}\})|^2 d\mathbf{r}$) conduit directement aux fondements de la DFT : la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Elle se définit par l'intégrale de la fonction d'onde sur toutes les coordonnées de spin des électrons du système, ainsi que toutes les variables spatiales sauf celle de l'électron pour lequel on la calcule :⁴.

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.40)$$

L'équation (3.40) détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons (avec une valeur de spin arbitraire) dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}_1$, tandis que les autres $N - 1$ électrons ont des coordonnées spatiales et de spin arbitraires dans l'état représenté par Ψ . De part son vrai sens physique, $n(\mathbf{r})$ est une densité de probabilité, mais elle est appelée densité électronique par abus de langage. Puisque les électrons sont indiscernables, la probabilité totale de trouver n'importe quel électron du système dans le volume élémentaire $d\mathbf{r}_1$ est simplement N fois la probabilité de trouver un électron donné. L'équation (3.40) montre clairement que $n(\mathbf{r})$ est une fonction positive qui ne dépend que de trois variables spatiales (au lieu de $4N$ variables pour la fonction d'onde), et qui présente les caractéristiques suivantes :

$$n(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.41)$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = N. \quad (3.42)$$

Au contraire de la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction des rayons X). L'une des propriétés de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est qu'elle présente un maximum avec une valeur finie à chaque position d'un atome du système, grâce aux forces attractives exercées par la charge positive du noyau. Par analogie, $n(\mathbf{x})$ étend la densité électronique à la probabilité dépendante du spin de trouver un des N électrons dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1$ avec son spin défini par

4. Comme dans la section précédente, la coordonnée \mathbf{x}_i (équation (3.40)) de l'électron i contient la coordonnée spatiale \mathbf{r}_i et celle du spin s_i

la coordonnée s .

3.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est née en 1964, lors de la publication dans *Physical Review* d'un article de Hohenberg et Kohn[173]. Les théorèmes illustrés dans cet article fournissent la preuve que la densité électronique peut être utilisée pour obtenir toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système donné au lieu de la fonction d'onde.

3.5.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn fournit la démonstration qu'en effet la densité électronique détermine d'une façon univoque l'opérateur Hamiltonien ainsi que toutes les propriétés du système. La démonstration donnée par Hohenberg et Kohn en 1964 est très simple. Ce théorème a été énoncé comme suit : "étant donné un Hamiltonien $\mathcal{H} = T_e + V_{ee} + V_{ext}$, le potentiel extérieur V_{ext} est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $n(r)$ ". L'Hamiltonien énoncé dans le théorème pourrait s'identifier à notre Hamiltonien (3.12) si et seulement si le potentiel extérieur est le potentiel d'attraction électron-noyau V_{en} (3.6)⁵. La démonstration de ce théorème se fait par absurde. On commence par considérer deux potentiels externes V_{ext} et V'_{ext} qui diffèrent de plus d'une constante (puisque la fonction d'onde et ainsi la densité électronique ne change pas si une constante est ajoutée au potentiel), mais qui induisent la même densité électronique $n(r)$ associée aux états fondamentaux non dégénérés des systèmes à N particules leurs correspondants⁶. Ces deux potentiels externes font partie de deux Hamiltoniens qui ne diffèrent que par ces potentiels, $\mathcal{H} = T_e + V_{ee} + V_{ext}$ et $\mathcal{H}' = T_e + V_{ee} + V'_{ext}$. Donc, les deux Hamiltoniens \mathcal{H} et \mathcal{H}' correspondent à deux différentes fonctions d'onde d'états fondamentaux Ψ et Ψ' , et ainsi à deux énergies E_0 et E'_0 , respectivement ($E_0 \neq E'_0$). Ainsi, Ψ est différent de Ψ' , et on peut utiliser Ψ' comme fonction d'onde d'essai pour \mathcal{H} . En appliquant le principe variationnel on obtient :

$$E_0 < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (3.43)$$

Ce qui induit que :

$$E_0 < E'_0 + \int n(\mathbf{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} dr, \quad (3.44)$$

5. Conformément à l'usage en DFT, à partir de maintenant le potentiel électron-noyau sera noté v

6. Ce théorème a été par la suite généralisé par Lévy pour y inclure les états dégénérés[174, 175]

En prenant maintenant Ψ comme fonctions d'onde d'essai de l'Hamiltonien H' et en suivant les mêmes étapes on obtient :

$$E'_0 < E_0 - \int n(\mathbf{r})\{V_{ext} - V'_{ext}\}dr, \quad (3.45)$$

En sommant les deux inégalités (3.44) et (3.45), nous obtenons la contradiction suivante :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (3.46)$$

Ceci conclut la démonstration qui montre qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels V_{ext} différents qui donnent la même densité électronique de l'état fondamental. Autrement dit, la densité électronique de l'état fondamental spécifie d'une façon *univoque* le potentiel externe V_{ext} . Puisque l'énergie de l'état fondamental est maintenant une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, alors toutes ces composantes le sont aussi, et on peut écrire :

$$E_0[n] = T_e[n] + V_{ee}[n] + v[n]. \quad (3.47)$$

A ce stade, nous pouvons séparer (3.47) en deux parties : une partie qui dépend du système, c'est à dire l'énergie potentiel due à l'attraction noyaux-électrons $v[n] = \int n(r)vdr$, et une partie universelle $F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n]$ dans le sens où elle ne dépend ni du nombre de particules N , ni du potentiel v . La fonctionnelle d'énergie de l'état fondamental s'écrit alors :

$$E_0[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})vdr. \quad (3.48)$$

$F[n]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. Cette fonctionnelle constitue l'une des grandeurs les plus importantes de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ceci vient du fait que si on connaissait sa forme analytique, on pourrait résoudre, non approximativement mais exactement, l'équation de Schrödinger. En plus, grâce à son caractère universel (indépendant du système considéré) elle pourrait s'appliquer à n'importe quel système. La fonctionnelle $F[n]$ contient la fonctionnelle de l'énergie cinétique $T_e[n]$ et la fonctionnelle de l'interaction électron-électron $V_{ee}[n]$. Cependant, la forme analytique de ces deux fonctionnelles n'est pas connue, faisant de leur détermination l'un des défis majeurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

3.5.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Nous avons montré que la densité électronique de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés d'un système donné. Cependant, comment peut-on être sûr qu'une certaine densité est bien la densité de l'état fondamental qu'on

recherche? La réponse à cette question constitue la preuve du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le théorème postule que “*la fonctionnelle $F[n]$ qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système, ne peut donner la plus basse énergie que si et seulement si la densité électronique correspondante est celle de l'état fondamental, n_0* ”. Ceci n'est autre que le principe variationnel qui s'exprime dans ce cas comme suit :

$$E_0[n_0] \leq E[\tilde{n}] = F[\tilde{n}] + v[\tilde{n}]. \quad (3.49)$$

En d'autres termes, en considérant une densité électronique d'essai $\tilde{n}(\mathbf{r})$ qui satisfait les conditions : $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, l'énergie correspondante sera toujours supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental. E_0 est obtenue si et seulement si la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental est insérée dans l'équation (3.48). La démonstration de l'inégalité (3.49) peut être obtenue en établissant le principe variationnel pour les fonctions d'onde. En effet, chaque densité électronique d'essai $\tilde{n}(\mathbf{r})$ définit son propre potentiel \tilde{v} , son propre Hamiltonien $\tilde{\mathcal{H}}$ et ainsi, sa propre fonction d'onde $\tilde{\Psi}$. Cette fonction d'onde peut être utilisée comme fonction d'onde d'essai pour l'Hamiltonien \mathcal{H} correspondant au potentiel v , et on a :

$$\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle = E[\tilde{n}] \geq E_0[n_0] = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.50)$$

Il s'ensuit que le principe variationnel restreint la théorie de la fonctionnelle de la densité à la détermination de l'état fondamental, puisqu'on ne peut approximer que E_0 suivant ce principe. Par conséquent, il serait rigoureusement impossible d'utiliser la même stratégie pour déterminer les énergies et les propriétés des états excités.

En résumant, les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent, d'une part que la densité électronique peut être utilisée comme variable élémentaire pour décrire complètement les propriétés d'un système donné, et d'autre part que le principe variationnel induit que l'énergie de l'état fondamental ne peut être obtenue qu'à partir de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, le processus de minimisation de la fonctionnelle d'énergie $E[n]$ par le principe variationnel met en jeu par le biais de l'équation (3.48) la fonctionnelle universelle $F[n]$ de Hohenberg et Kohn. Ceci rend impossible la minimisation de $E[n]$ sous cette forme car les expressions analytiques des termes composant $F[n]$ sont inconnus.

3.5.3 Approche de Kohn et Sham

Dans cette section nous allons montrer comment les théorèmes de Hohenberg et Kohn peuvent être exploités pratiquement par l'approche de Kohn et Sham qui a été annoncée une année plus tard suite à l'établissement de ces deux théorèmes. En effet, en 1965, Kohn et Sham ont suggéré une méthode pour approcher la fonctionnelle universelle de

Hohenberg et Kohn [176]. L'approche considère le remplacement du système réel en interaction, par un système "fictif" de particules indépendantes qui présente la même densité électronique que le système réel. En d'autres termes, le principe de l'approche de Kohn et Sham est de calculer exactement autant de contributions que possible, et de déterminer le reste des contributions de l'énergie totale du système avec une fonctionnelle approximative.

3.5.3.1 Système fictif de particules indépendantes

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn permettent de traiter le problème du système à N particules en considérant la densité électronique comme variable fondamentale. Ainsi, le principe variationnel permet de tirer l'énergie de l'état fondamental comme suit :

$$E_0[n] = \min_n \left\{ F[n] + \int n(\mathbf{r})v d\mathbf{r} \right\}, \quad (3.51)$$

où $F[n]$ est la fonctionnelle universelle contenant l'énergie cinétique du système, ainsi que l'interaction électron-électron, qui contient à son tour une partie décrivant la répulsion coulombienne classique, $E_{cl}[n]$, ainsi qu'une partie non classique $E_{ncl}[n]$ due aux effets d'échange et de corrélation entre les électrons :

$$F[n] = T_e[n] + E_{cl}[n] + E_{ncl}[n]. \quad (3.52)$$

De ces trois contributions, la répulsion classique entre les électrons est la seule dont on connaît la forme analytique, et qui s'écrit pour une densité électronique $n(\mathbf{r})$ sous la forme :

$$E_{cl}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.53)$$

Pour comprendre comment Kohn et Sham ont abordé ce problème, il faut retourner à la méthode de Hartree-Fock. Nous avons vu que pour cette méthode la fonction d'onde Ψ_{HF} est un déterminant de Slater construit à partir de N spin-orbitales χ_i . Nous avons aussi vu que tandis que ce déterminant est utilisé pour approximer la fonction d'onde exacte du système réel, il représente la fonction d'onde exacte d'un système de particules indépendantes se déplaçant dans un potentiel effectif V_{HF} . Pour ce genre de système l'énergie cinétique exacte s'écrit sous la forme :

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \Delta | \chi_i \rangle, \quad (3.54)$$

où les spin-orbitales χ_i sont celles obtenues par la méthode variationnelle pour que l'énergie E_{HF} (sous la contrainte qu'elles restent orthonormées) du système de particules

indépendantes soit minimale.

Le lien avec l'approche de Kohn et Sham se fait à ce niveau puisqu'on peut exploiter l'équation (3.54) pour calculer exactement une partie de l'énergie cinétique du système. En effet, il est possible de considérer un système de N particules indépendantes dans un potentiel effectif $v_s(r)$, décrit par l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N v_s(\mathbf{r}_i). \quad (3.55)$$

Ainsi, la fonction d'onde Ψ_s de l'état fondamental du système peut être représentée par un déterminant de Slater de spin-orbitales $\phi_i(\mathbf{x}_i)$:

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.56)$$

Les spin-orbitales ϕ_i obéissent aux mêmes règles que celles de Hartree-Fock χ_i . Par analogie à l'équation (3.34), les ϕ_i sont déterminées de manière auto-cohérente par le système d'équations :

$$F_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (3.57)$$

Où F_{KS} est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham :

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + v_s(\mathbf{r}). \quad (3.58)$$

Ainsi, le lien entre le système "fictif" de particules indépendantes et le système réel peut être maintenant établi en choisissant un potentiel effectif v_s de telle sorte que la densité électronique correspondante (calculée à partir des spin-orbitales ϕ_i) soit exactement égale à la densité électronique de l'état fondamental du système réel en interaction.

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = n_0(\mathbf{r}). \quad (3.59)$$

3.5.3.2 Equations de Kohn et Sham

Si on revient maintenant à l'énergie cinétique, l'idée originale de Kohn et Sham était de réaliser que si on ne peut pas calculer exactement l'énergie cinétique par une fonctionnelle explicite, il vaut mieux séparer les termes qu'on sait calculer de ceux qu'on ne sait pas. Ainsi, la partie de l'énergie cinétique calculée exactement est celle du système de particules indépendantes, qui se définit par analogie à l'énergie cinétique de Hartree-Fock (3.54) sous

la forme :

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle, \quad (3.60)$$

Par la suite, la fonctionnelle universelle peut être écrite sous la forme :

$$F[n] = T_s[n] + E_{cl}[n] + E_{xc}[n], \quad (3.61)$$

Où E_{xc} est appelée énergie d'échange-corrélation. Par identification à l'équation (3.52) cette fonctionnelle peut s'écrire (sachant que $V_{ee}[n] = E_{cl}[n] + E_{ncl}[n]$) :

$$E_{xc}[n] = (T_e[n] - T_s[n]) + (V_{ee}[n] - E_{cl}[n]). \quad (3.62)$$

Donc, l'énergie d'échange-corrélation contient l'autre partie de l'énergie cinétique qui vient compléter la partie calculée exactement, ainsi que la partie non classique de l'interaction électron-électron. En d'autres termes, l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle qui contient toutes les propriétés du système qu'on ne sait pas calculer.

Ceci dit, il faudra toujours trouver une méthode pour déterminer d'une façon unique les fonctions ϕ_i de notre système de particules indépendantes, c'est à dire, déterminer un potentiel effectif v_s de façon à obtenir un déterminant de Slater caractérisé par la même densité électronique que notre système réel. Pour se faire, il faut minimiser les énergies des deux systèmes par rapport à $n(\mathbf{r})$ sous la contrainte que $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$. En utilisant les équations (3.48) et (3.61) l'énergie du système réel s'écrit :

$$E_0[n] = T_s[n] + E_{cl}[n] + E_{xc}[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.63)$$

La minimisation de cette fonctionnelle se fait, en introduisant les multiplicateurs de Lagrange μ , comme suit :

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[T_s[n] + E_{cl}[n] + E_{xc}[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \mu \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0, \quad (3.64)$$

En évaluant la dérivée fonctionnelle (3.64), on a :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{cl}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (3.65)$$

Où $v_{cl}(\mathbf{r})$ est le potentiel de répulsion classique :

$$v_{cl}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.66)$$

et $v_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.67)$$

Si on regarde maintenant le système de particules indépendantes, l'énergie correspondant à l'Hamiltonien (3.55) s'écrit :

$$E_0[n] = T_s[n] + \int n(\mathbf{r})v_s(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.68)$$

La minimisation de cette fonctionnelle par rapport à la densité électronique $n(\mathbf{r})$ donne :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (3.69)$$

L'identification des équations (3.65) et (3.69) induit la condition sur v_s qu'il faut vérifier pour que le système réel et le système fictif aient la même densité électronique, et on a :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{cl}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.70)$$

Ainsi, les équations (3.57), (3.59) et (3.70) constituent le système d'équations de Kohn et Sham qu'il faut résoudre.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{1}{2}\Delta + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \\ v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \end{array} \right. \quad (3.71)$$

Ce système est résolu d'une manière auto-cohérente et on remarque que dans l'approche de Kohn et Sham les variables importantes sont plutôt les fonctions d'onde monoélectroniques ϕ_i que la densité électronique.

Ainsi, l'énergie cinétique du système de particules indépendantes (3.60) peut être calculée en utilisant la première équation du système (3.71), et on peut écrire :

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_s(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.72)$$

Sous ces conditions, on pourra par la suite écrire l'expression de l'énergie totale du système réel qui se met sous la forme :

$$E[n] = T_s[n] + E_{cl}[n] + E_{xc}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.73)$$

$$= \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.74)$$

3.5.4 Energie d'échange-corrélation

Comme l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation est malheureusement inconnue, une première approximation va porter sur ce terme.

3.5.4.1 Approximation locale de la densité

L'approximation locale de la densité (LDA, *Local Density Approximation*) est l'approximation la plus simple qu'on puisse imaginer. Elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation par particule au point \mathbf{r} , $\epsilon(\mathbf{r})$, ne dépend que de la densité en \mathbf{r} , et qu'elle est égale à l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène de densité $n(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.75)$$

où les valeurs de $\epsilon_{xc}^{hom}(\mathbf{r})$ sont paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo quantiques [177]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [178], et par Perdew et Wang 92 [179].

La LDA n'est strictement valable que pour des systèmes où la densité électronique varie lentement puisqu'elle ignore toutes les inhomogénéités de $n(\mathbf{r})$. Par conséquent, on pourrait s'attendre à ce que la LDA ne donne des résultats corrects que dans des cas particuliers. L'expérience a montré, qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de nombreux cas une précision équivalente, voir meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock [180, 181]. Cependant, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. En effet, on constate que la LDA donne toujours une très mauvaise estimation du gap des semiconducteurs et des isolants, ce qui n'est pas très surprenant puisque cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Les longueurs de liaisons sont reproduites par rapport à l'expérience à quelques pourcents près, les paramètres de maille sont sous-estimés de 1 à 2%, l'énergie de cohésion est fortement surestimée (de l'ordre de 15%), et les fréquences de vibrations sont généralement obtenues avec une erreur de 1 à 15% par rapport à l'expérience. En outre, Les systèmes comportant des liaisons hydrogènes ainsi que des forces de Van der Waals présentent des difficultés en raison du caractère inhomogène de ces liaisons.

Par conséquent, pour corriger l'erreur résultant de cette version locale de la densité,

d'autres fonctionnelles comme l'approximation des gradients généralisés (GGA, *Generalized Gradient Approximation*) ont vu le jour.

3.5.4.2 Approximation des gradients généralisés

A l'inverse de la LDA, la GGA n'est pas uniquement une fonction locale de la densité mais elle dépend aussi de l'amplitude de son gradient. Ces fonctionnelles ont donc un caractère semi-local et leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques. On peut les écrire sous la forme [182] :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (3.76)$$

A l'heure actuelle, les fonctionnelles GGA les plus utilisées sont celles proposées par Perdew et Wang (PW86 [183] et PW91 [184, 185]), par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [186, 187], ainsi que la version révisée de PBE proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [188]. Elles conduisent à une amélioration significative des paramètres de maille et des longueurs de liaisons, bien que la correction par le gradient a tendance à surestimer les résultats issus de la LDA [189, 190].

De ce fait, d'autres fonctionnelles d'échange-corrélation ont vu le jour afin d'apporter une meilleure correction aux problèmes de gap d'énergie, des énergies de liaisons,.... Le formalisme mathématique de ces fonctionnelles dépasse le cadre de cette introduction, c'est pour cela qu'on va pas les développer davantage, mais on nommera quand même quelques exemples, comme la meta-GGA qui considère en plus du gradient de la densité électronique le laplacien de cette dernière, prenant ainsi en compte un terme cinétique par rapport à la GGA. L'autre exemple concerne les fonctionnelles hybrides (mélange de Hartree-Fock et de DFT) qui ont été mises au point surtout pour mieux traiter les problèmes liés à la sous-estimation du gap en LDA/GGA, ainsi que pour mieux décrire les systèmes présentant des propriétés magnétiques (corrélation électronique). Il faut garder à l'esprit qu'en pratique le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend des propriétés et du matériau qu'on souhaite étudier.

3.5.5 Cas des systèmes avec conditions périodiques

3.5.5.1 Théorème de Bloch

Dans le cas d'un système avec des conditions périodiques appliquées dans une ou plusieurs directions de l'espace, les fonctions d'onde électroniques sont des fonctions de Bloch de la forme

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.77)$$

où N et Ω sont respectivement le nombre de maille et le volume de la maille élémentaire. La fonction $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau,

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (3.78)$$

pour tout vecteur \mathbf{T} du réseau de Bravais définie par

$$\mathbf{T} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.79)$$

où $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ sont les vecteurs de base du réseau direct et (l_1, l_2, l_3) sont des nombres entiers relatifs. Ainsi, la condition d'invariance par symétrie de translation nous conduit à définir un nouveau nombre quantique, propre aux orbitales de Bloch, qui est le vecteur d'onde \mathbf{k} . Ce vecteur est défini dans l'espace réciproque et plus particulièrement dans la première zone de Brillouin. L'indice n est un nombre quantique habituellement appelé indice de bande, qui provient de ce qu'un niveau associé à \mathbf{k} est en général dégénéré⁷.

3.5.5.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

La densité électronique est obtenue en intégrant le carré des modules des fonctions de Bloch sur la première zone de Brillouin (ZB) et en sommant sur toutes les bandes occupées :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{ZB} \sum_{n=1}^{occ} s u_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \quad (3.80)$$

où s est le nombre d'occupation des états dans la bande de valence. Par conséquent, on devrait connaître les fonctions de Bloch en tout point \mathbf{k} de la première zone de Brillouin. On utilise alors le fait que les fonctions de Bloch ne varient que très légèrement dans le voisinage d'un point de la première zone de Brillouin, et on représente les fonctions de Bloch d'une région de l'espace réciproque par celle en un seul point. Ainsi, l'intégrale sur la première zone de Brillouin est approchée par une somme finie sur ces quelques points \mathbf{k} . En utilisant les propriétés de symétrie du système étudié, on peut se contenter de choisir ces points à l'intérieur de la partie irréductible de la première zone de Brillouin. La technique utilisée en pratique a été introduite par Monkhorst et Pack [191]. Elle consiste à définir une grille tridimensionnelle de $n \times m \times p$ points \mathbf{k} ($(m, n, p) \in \mathbb{N}^*$) judicieusement choisis dans chaque direction de l'espace réciproque. La précision des calculs peut être facilement testée en augmentant la densité de points \mathbf{k} jusqu'à ce que l'on obtienne une convergence sur l'énergie. La taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques que l'on veut modéliser ainsi que du système physique qu'on étudie.

7. L'indice i du système d'équation (3.71) représente maintenant l'ensemble des nombres quantiques (n, \mathbf{k}) .

3.5.6 Bases de développement

La fonction d'onde introduite en (3.71) nécessite d'être développée sur une base. En pratique, les codes de DFT sont divisés en plusieurs familles utilisant des bases de développement différentes, et l'utilisateur doit choisir entre les différents codes en fonction du type de système considéré. Les deux grandes familles de bases de développement sont les bases d'ondes planes et les bases d'orbitales atomiques. Dans le cas des ondes planes, la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'une série de Fourier :

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (3.81)$$

où la somme s'étend sur tous les vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque et les $c_{n\mathbf{k}}$ sont les coefficients de Fourier. Ces bases sont utilisées surtout dans le cas des solides cristallins (conditions périodiques dans les trois directions de l'espace) et présente l'avantage d'être facile à implémenter. De plus ces bases permettent une convergence systématique de l'énergie du système (une meilleure précision du calcul est obtenue en augmentant le nombre d'ondes planes dans la base). Cependant, le caractère délocalisé de cette représentation de la fonction d'onde rend nécessaire aussi la description du vide, c'est à dire les parties non occupées de l'espace réciproque par le système. Ainsi, une base d'ondes planes est mal adaptée au calcul des nanotubes de carbone et on préférera utiliser des bases localisées.

Dans le cas des bases d'orbitales atomiques, la fonction d'onde est développée sous forme de fonctions d'orbitales localisées sur les atomes, et plusieurs types de bases peuvent être considérés. En effet, le type de la base dépend du nombre de fonctions considérées pour décrire chaque orbitale. Parmi les bases d'orbitales atomiques, on trouve les bases dites "single- ζ ", où chaque orbitale est décrite par une seule fonction prédéfinie ζ . En général ces bases ne donnent pas des résultats assez précis pour le calcul des phonons, et par conséquent des bases plus larges ont été mises au point. On donnera l'exemple des bases dites "double- ζ ", où chaque orbitale est décrite par deux fonctions ζ ⁸. Cette base sera celle utilisée pour le calcul des phonons des systèmes considérés dans ce travail. En pratique, la fonction décrivant une orbitale centrée sur l'atome I est décomposée en deux parties, et on a :

$$\psi_{I,nlm}(\mathbf{r}) = R_{I,nl}(|\mathbf{r}_I|) Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_I) \quad (3.82)$$

Où $\tilde{\mathbf{r}}_I = \frac{\mathbf{r}_I}{|\mathbf{r}_I|}$. $R_{I,nl}$ et Y_{lm} sont respectivement la fonction radiale et l'harmonique sphérique décrivant l'orbitale⁹. n , l et m sont les nombres quantiques donnant l'énergie et la forme de l'orbitale.

8. En général, on parlera de bases dites multiple- ζ , pour désigner les bases à plusieurs fonctions ζ .

9. Pour une base single- ζ , une seule fonction radiale est considérée, tandis que pour les bases plus larges plusieurs fonctions radiales peuvent être considérées.

Les bases d'orbitales atomiques sont très économiques en temps de calcul et en mémoire de stockage. Cependant, elles ne permettent pas une convergence systématique des grandeurs calculées, et demandent en général plusieurs calculs tests avant d'être considérées fiables pour un système donné.

Récemment, des bases mixtes contenant des ondes planes et des orbitales atomiques ont vu le jour afin de tirer profit des avantages que présentent ces deux types de fonctions.

3.5.7 Pseudopotentiels

L'échantillonnage de la zone de Brillouin permet de définir les fonctions de la base de développement sur des points déterminés de l'espace réciproque. Cependant, les bases de développement nécessaires pour décrire tous les électrons du système restent relativement très larges (nécessité de considérer un grand nombre d'ondes planes et/ou d'orbitales atomiques dans la base). L'utilisation des pseudopotentiels va alors permettre d'utiliser une base plus restreinte et réduire considérablement le temps de calcul[192].

Les propriétés chimiques sont principalement déterminées par les électrons de valence tandis que les électrons de cœur, qui sont situés sur les couches les plus internes du noyau, restent chimiquement inertes. Cette considération permet de regrouper les électrons de cœur avec le noyau pour former un cœur ionique dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome est placé : c'est l'approximation du cœur gelé [193]. En outre, cette approximation permet souvent de se débarrasser des effets relativistes qui jouent un rôle important pour les électrons des couches profondes.

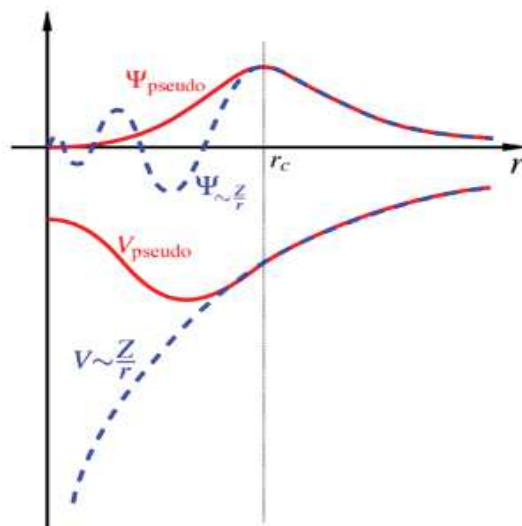


FIGURE 3.1 – Représentation du potentiel tout électron (pointillés) et du pseudopotentiel correspondant (trait plein), avec leurs fonctions d'onde associées. Au-delà du rayon de coupure r_c , les pseudopotentiels et les pseudo-fonctions d'onde sont identiques à leurs potentiels et à leurs fonctions d'onde associés.

Cette approximation de cœur gelé est l'idée à la base des pseudopotentiels mais on peut encore aller plus loin en remarquant que les fonctions d'onde des électrons de valence Ψ oscillent rapidement à l'intérieur de la région de cœur (figure 3.1). Ces oscillations, qui assurent que les fonctions d'onde des électrons de valence sont orthogonales aux fonctions d'onde des électrons de cœur occasionnent un surcoût de calcul pour bien les décrire au voisinage du noyau et n'influencent que très peu les propriétés chimiques de l'atome[166]. Par conséquent, le potentiel dû aux noyaux et aux électrons de cœur peut être remplacé par un pseudopotentiel variant plus lentement que le potentiel réel ce qui permet de supprimer les nœuds dans la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde. Néanmoins, le pseudopotentiel doit être identique à la fonction d'onde réelle après un certain rayon de coupure r_c délimitant la région de cœur. Plus ce rayon de coupure sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'onde et les pseudopotentiels seront lisses, et plus nous perdrons en précision. En conséquence, tout l'art réside dans le fait d'avoir un rayon de coupure permettant un bon compromis entre précision et temps de calcul. De plus, la considération de conditions supplémentaires sur les pseudo-fonctions d'onde par rapport aux fonctions d'onde réelles (fonctions d'onde tout électron) font qu'on a plusieurs types de pseudopotentiels. En effet, lorsque les pseudopotentiels sont construits sous la contrainte que l'intégrale de la pseudo-fonction d'onde correspondante, ainsi que ces dérivées arithmétiques, est identique à celui de la fonction d'onde réelle sur la région de cœur, on parle de pseudopotentiels à norme conservée (NCPP : *Norm conserving pseudopotentials*)[194]. Cependant, l'absence de ces deux conditions conduit à la construction des pseudopotentiels ultra-soft (USPP : *Ultrasoft pseudopotentials*)[195], qui sont plus économiques en temps de calcul, mais qui présentent parfois quelques problèmes suivant le système considéré. Les NCPP seront ceux que l'on va considérer pour les différents calculs effectués dans le cadre de ce travail. Soulignons enfin qu'il existe la méthode PAW (*Projector Augmented-Wave*)[196, 197, 198] qui permet d'allier la précision des NCPP et le temps de calcul avantageux des USPP. Cependant, il n'existe pas de code actuellement combinant les PAW et les bases d'orbitales localisées.

3.5.8 Interactions dispersives dans la DFT

L'un des défauts de la DFT que nous venons d'introduire est l'absence des effets de dispersion qui proviennent des corrélations électroniques non locales. Si on prend par exemple le cas des nanotubes de carbone fonctionnalisés de façon non covalente avec des molécules organiques, les interactions dispersives constituent l'un des mécanismes majeurs liant les nanotubes et les molécules, et de ce fait, une bonne description de ces interactions s'avère être nécessaire.

Une interaction de dispersion est une attraction entre deux systèmes neutres induite par une polarisation causée par des fluctuations quantiques de la densité électronique. Elle est connue dans la littérature sous le nom de "forces de London", ou bien sous un

autre nom encore plus célèbre qui est “forces de Van der Waals”. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour prendre en compte ce genre d’interactions au niveau de la DFT. Une des méthodes proposées consiste à calculer quantiquement le terme de dispersion en l’introduisant directement dans le terme d’échange-corrélation. Cette méthode présente l’avantage d’être précise mais pour des systèmes de grandes tailles, comme c’est le cas des nanotubes de carbone, elle devient très coûteuse en temps de calcul.

Une autre méthode utilisée pour prendre en compte la dispersion, et qui est peu chère en temps de calcul, est la paramétrisation de ce terme avec un potentiel empirique. En effet, dans cette approche, souvent appelée DFT-D, l’énergie de Kohn et Sham est corrigée avec une énergie de dispersion issue d’un potentiel empirique tel que :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}. \quad (3.83)$$

La prise en compte des forces de Van der Waals apporte quelques améliorations aux niveaux des structures, des énergies de liaisons et des fréquences de vibration. La forme de E_{disp} la plus utilisée est celle paramétrée par Grimme [199, 200], qui s’écrit sous la forme :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (3.84)$$

où N_{at} est le nombre d’atomes, C_6 sont les coefficients de dispersion atomiques tels que $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$. Les coefficients C_6 sont calculés à partir des potentiels d’ionisation atomiques et des polarisabilités de dipole statiques et leurs valeurs sont données dans des tables[200]. f_{dmp} est une fonction de correction utilisée pour éviter des attractions allant vers l’infini pour des distances interatomiques R_{ij} très petite. Par contraste, cette fonction aide aussi à garder la correction de la dispersion non nulle seulement pour les vraies distances interatomiques du système. Elle est donnée sous la forme[199, 200] :

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1)}} \quad (3.85)$$

où R_r est la somme des rayons atomiques de Van der Waals des atomes i et j , qui devraient être déterminés en les adaptant à des données expérimentales ou en les calculant numériquement. d est un paramètre d’amortissement qui est pris généralement grand ($d = 20$ pour la plupart des cas) pour freiner progressivement la croissance de la correction lorsque la distance interatomique diminue. Le paramètre s_6 est un facteur d’échelle paramétré par moindres carrées en utilisant des données énergétiques calculées pour plusieurs composés chimiques. Ce facteur dépend de la fonctionnelle d’échange-corrélation considérée. Par exemple, $s_6=0.75$ et 1.2 pour une GGA/PBE et une GGA/BLYP respectivement, $s_6=1.05$ pour une B3LYP (fonctionnelle hybride),...

Il faut noter que plusieurs améliorations de cette méthode ont vu le jour, donnant lieu à une nouvelle génération de méthodes DFT-D. Grimme et *al.* ainsi que Becke et *al.* ont calculé les coefficients de dispersion et les rayons atomiques de Van der Waals par des méthodes *ab initio* (au lieu de les déterminer classiquement) pour apporter plus de précision à la DFT-D[201, 202, 203, 204].

La DFT-D est une méthode simple et économique pour prendre en compte les effets de dispersion négligés par la DFT “standard”. C’est une méthode qui commence à faire son chemin dans plusieurs codes de DFT en raison de la simplicité de son implémentation. Même si son caractère empirique ne lui procure pas la même précision que les méthodes introduisant quantiquement la dispersion, elle reste quand même une bonne solution pour corriger l’énergie DFT des systèmes de grande taille.

Chapitre 4

Théorie des phonons

Dans le chapitre 3, nous avons appliqué l'approximation de Born-Oppenheimer pour séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, et nous nous sommes principalement intéressés à l'équation de Schrödinger électronique pour décrire quantiquement les électrons en présence d'un réseau rigide de noyaux. Nous allons maintenant nous intéresser à l'équation de Schrödinger nucléaire (équation 3.11) :

$$[T_n + V_{nn} + E_{elec}(\{\mathbf{R}\})]\Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}\}) = E\Psi_{nucl}(\{\mathbf{R}\}),$$

qui joue un rôle fondamental en dynamique des réseaux. Dans cette équation, les degrés de liberté électroniques n'apparaissent plus de façon explicite mais sont contenus implicitement dans le potentiel effectif $V(\{\mathbf{R}\}) = E_{elec}(\{\mathbf{R}\}) + V_{nn}$ (équation 3.14). Le terme V_{nn} se calcule à l'aide d'une sommation d'Ewald sur réseau, et nous avons vu dans le chapitre précédent comment calculer, à partir des premiers principes, le terme $E_{elec}(\{\mathbf{R}\})$, qui est la valeur propre de l'équation de Schrödinger électronique pour une configuration donnée des noyaux. Par conséquent, nous connaissons maintenant tous les termes de l'Hamiltonien nucléaire. Cependant, en raison de la masse importante des noyaux, la dynamique des noyaux peut être avantageusement décrite en remplaçant l'équation de Schrödinger nucléaire par son équivalent classique, c'est-à-dire par la résolution de la seconde loi de Newton. C'est ce que nous allons voir dans ce chapitre en exposant succinctement la théorie des phonons.

Dans ce chapitre, nous allons rappeler la théorie des phonons qui permet d'étudier les modes propres de vibration d'un cristal dans l'approximation harmonique. Une théorie classique et quantique sera successivement envisagée. Dans le cadre de la théorie classique, nous formulerons tout d'abord l'Hamiltonien classique du cristal dans l'approximation harmonique. Puis, en appliquant les équations de Hamilton, nous donnerons les équations du mouvement qui nous conduiront tout naturellement à l'introduction de la matrice de Fourier, ainsi qu'à l'introduction des conditions périodiques. Le concept de constantes de force

sera aussi abordé et nous montrerons que ces dernières possèdent certaines restrictions à cause des conditions d'invariance que doit nécessairement vérifier le cristal. Enfin, nous introduirons les coordonnées normales dans le formalisme de la mécanique classique et dans celui de la mécanique quantique. Dans le cadre de la théorie quantique, nous montrerons que l'Hamiltonien quantique du cristal peut être mis sous la forme d'une somme d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels et indépendants pour lesquels on va appliquer la seconde quantification. Le cristal pourra alors être considéré comme un gaz de particules indiscernables, les phonons, qui sont entièrement ou en partie responsables d'une grande variété de propriétés physiques des solides, comme notamment : la capacité calorifique, la résistivité des matériaux, les propriétés de transport électronique, la diffusion inélastique des neutrons, la diffusion Raman, l'absorption infrarouge (chapitre 5) ...

Les calculs présentés dans ce chapitre sont extraits des ouvrages de Born et Huang [167], Maradudin [205], Poulet et Mathieu [206], Bruesch [207], Dove [208], Kittel [209], ainsi que de Ashcroft et Mermin [210].

4.1 Théorie classique

4.1.1 Equations du mouvement

Considérons un cristal de taille infinie constitué de mailles parallélépipédiques contenant chacune g atomes. La périodicité du cristal par rapport à un réseau ainsi que sa symétrie sont exprimés par l'un des 230 groupes spatiaux de symétrie. Les notations que nous allons définir sont données à la figure 4.1.

Les différentes mailles sont repérées par un vecteur $\mathbf{r}^0(\mathbf{l})$ qui définit leur origine. Si \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 sont trois vecteurs non coplanaires de base du réseau cristallin, la position d'équilibre de la maille \mathbf{l} sera située à

$$\mathbf{r}^0(\mathbf{l}) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3, \quad (4.1)$$

où l_1 , l_2 et l_3 sont trois entiers relatifs qui seront désignés collectivement dans la suite de ce travail par le vecteur \mathbf{l} ($\mathbf{l} \equiv l_1, l_2, l_3$). Les positions d'équilibre des g noyaux à l'intérieur de chaque maille sont repérées par les vecteurs

$$\mathbf{r}^0(\kappa) = x_\kappa \mathbf{a}_1 + y_\kappa \mathbf{a}_2 + z_\kappa \mathbf{a}_3, \quad (4.2)$$

où l'indice κ distingue les différents noyaux dans la maille et prend les valeurs entières comprises entre 1 et g , tandis que le triplet $(x_\kappa, y_\kappa, z_\kappa) \in [0, 1[$ désigne les coordonnées fractionnaires du noyau κ . Ainsi, la position d'équilibre du noyau κ appartenant à la maille

\mathbf{l} sera repérée par le vecteur

$$\mathbf{r}^0(\mathbf{l}, \kappa) = \mathbf{r}^0(\mathbf{l}) + \mathbf{r}^0(\kappa). \quad (4.3)$$

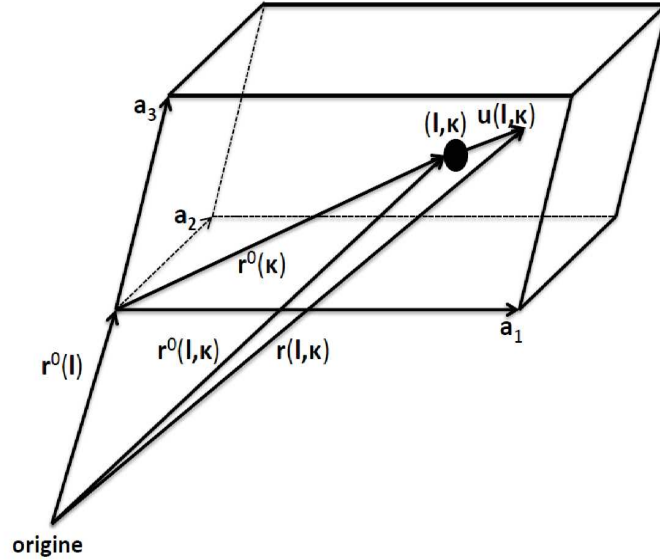


FIGURE 4.1 – Définition des notations. $\mathbf{r}(\mathbf{l})$ désigne la position de la maille \mathbf{l} dans le cristal. La position instantanée du noyau κ dans la maille \mathbf{l} est repérée par $\mathbf{r}(\mathbf{l}, \kappa)$ et sa fluctuation par $\mathbf{u}(\mathbf{l}, \kappa)$. L'exposant 0 désigne la position des noyaux à l'équilibre. L'origine peut être choisie arbitrairement en tout nœud du réseau cristallin.

A cause de l'agitation thermique, les noyaux vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Si $\mathbf{u}(\mathbf{l}, \kappa)$ représente le vecteur déplacement du noyau (\mathbf{l}, κ) par rapport à sa position d'équilibre $\mathbf{r}^0(\mathbf{l}, \kappa)$, la position instantanée du noyau κ appartenant à la maille \mathbf{l} sera donnée par le vecteur

$$\mathbf{r}(\mathbf{l}, \kappa) = \mathbf{r}^0(\mathbf{l}, \kappa) + \mathbf{u}(\mathbf{l}, \kappa). \quad (4.4)$$

L'Hamiltonien nucléaire H du cristal est la somme de l'énergie cinétique T due aux déplacements des noyaux et de l'énergie potentielle V fonction uniquement de la position des noyaux :

$$H = T + V. \quad (4.5)$$

L'énergie cinétique de vibration T est donnée par

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{l}, \kappa} \frac{p_{\alpha}^2(\mathbf{l}, \kappa)}{m_{\kappa}}, \quad (4.6)$$

où $p_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa)$ représente l'impulsion dans la direction α du noyau (\mathbf{l}, κ) et m_{κ} la masse

du noyau κ . Comme en général, les composantes des déplacements $u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$ des noyaux sont très petites par rapport aux paramètres du réseau cristallin, on peut développer l'énergie potentielle V autour de la position d'équilibre des noyaux. En utilisant la forme tridimensionnelle du théorème de Taylor, on obtient

$$\begin{aligned}
V = V_0 &+ \sum_{\alpha, \mathbf{l}, \kappa} \Phi_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{l}, \kappa \\ \beta, \mathbf{l}', \kappa'}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) u_\beta(\mathbf{l}', \kappa') \\
&+ \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{l}, \kappa \\ \beta, \mathbf{l}', \kappa' \\ \gamma, \mathbf{l}'', \kappa''}} \Phi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa'; \mathbf{l}'', \kappa'') u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) u_\beta(\mathbf{l}', \kappa') u_\gamma(\mathbf{l}'', \kappa'') + \dots
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Le terme V_0 est simplement une constante qui représente l'énergie potentielle statique du cristal lorsque tous les atomes restent à leurs positions de repos. Cependant, comme l'énergie potentielle est toujours définie à une constante additive près, on pourra toujours considérer le terme V_0 comme nul par un simple changement d'origine de celle-ci. Les coefficients $\Phi_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$, $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa')$ et $\Phi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa'; \mathbf{l}'', \kappa'')$, introduit dans l'équation (4.7), sont respectivement les composantes d'un tenseur d'ordre 1, 2 et 3, appelées : constantes de force du premier ordre, du second ordre et du troisième ordre. Les composantes de ces tenseurs sont réelles et sont définies par les relations

$$\Phi_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = \left(\frac{\partial V}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)} \right)_0, \tag{4.8}$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) \partial u_\beta(\mathbf{l}', \kappa')} \right)_0, \tag{4.9}$$

$$\Phi_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa'; \mathbf{l}'', \kappa'') = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) \partial u_\beta(\mathbf{l}', \kappa') \partial u_\gamma(\mathbf{l}'', \kappa'')} \right)_0, \tag{4.10}$$

où l'indice 0 signifie que les dérivées doivent être évaluées par rapport à la position de repos des noyaux définie par l'équation (4.3). En examinant plus en détail l'équation (4.8), on remarque que le terme $\Phi_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$ représente, au signe près, la force dans la direction α exercée sur le noyau (\mathbf{l}, κ) par tous les autres noyaux, lorsque chacun d'eux est placé dans sa position de repos. Par conséquent, ce terme doit s'annuler puisque aucune force ne s'exerce sur aucun noyau à l'équilibre.

Puisque le terme V_0 et le terme linéaire de (4.7) s'annulent, la première correction non nulle à l'énergie potentielle est donnée par le terme quadratique. Dans le cadre de

l'approximation harmonique, seul ce terme est retenu, et on écrit finalement l'énergie potentielle (4.7) sous la forme

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{l}, \kappa \\ \beta, \mathbf{l}', \kappa'}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') u_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa) u_{\beta}(\mathbf{l}', \kappa'). \quad (4.11)$$

L'approximation harmonique constitue le point de départ de toutes les théories de la dynamique des réseaux. Elle demeure une excellente approximation pour calculer les fréquences des modes de vibration que ce soit pour modéliser les spectres de diffusion inélastique des neutrons, les spectres d'absorption infrarouge ou les spectres de diffusion Raman. Par contre, le modèle purement harmonique reste insuffisant pour tenir compte, entre autre, de la largeur des raies de vibration, de la dilatation thermique des corps ou encore de la conductivité thermique. Pour ces derniers cas, il faut donc envisager un modèle anharmonique et ainsi considérer les termes d'ordre supérieur au deuxième dans le développement de l'énergie potentielle (4.7). Dans la suite de ce chapitre et dans tout ce manuscrit, nous nous placerons uniquement dans le cadre de l'approximation harmonique.

Ainsi, à partir des équations (4.6) et (4.11), l'Hamiltonien nucléaire (4.5) du cristal devient, dans l'approximation harmonique,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{l}, \kappa} \frac{p_{\alpha}^2(\mathbf{l}, \kappa)}{m_{\kappa}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{l}, \kappa \\ \beta, \mathbf{l}', \kappa'}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') u_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa) u_{\beta}(\mathbf{l}', \kappa'). \quad (4.12)$$

En utilisant les équations de Hamilton,

$$\dot{p}_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa) = - \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa)}, \quad (4.13)$$

$$\dot{u}_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa) = \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa)}, \quad (4.14)$$

on arrive finalement aux équations du mouvement :

$$m_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}(\mathbf{l}, \kappa) = - \sum_{\beta, \mathbf{l}', \kappa'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') u_{\beta}(\mathbf{l}', \kappa'). \quad (4.15)$$

L'équation (4.15) montre que les constantes de force du deuxième ordre, $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa')$, ont dans l'approximation harmonique une signification physique simple. Elles représentent l'opposé de la force exercée dans la direction α sur le noyau (\mathbf{l}, κ) lorsque le noyau (\mathbf{l}', κ') est déplacé d'une distance $u_{\beta}(\mathbf{l}', \kappa')$ unité dans la direction β alors que tous les autres noyaux restent à leur position d'équilibre. Par abus de langage, les constantes de force du deuxième ordre, $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa')$, sont simplement appelées : constantes de force ou

constantes de force inter-atomiques. Les constantes de force sont déterminées de manière empirique ou de manière *ab initio*.

4.1.2 Conditions d'invariance de l'énergie potentielle

Les constantes de force $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa')$ possèdent un certain nombre de propriétés de symétrie qu'il est utile de rappeler.

Invariance triviale Une propriété de symétrie, qui découle directement de la définition (4.9) des $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa')$, est

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') = \Phi_{\beta\alpha}(\mathbf{l}', \kappa'; \mathbf{l}, \kappa). \quad (4.16)$$

Invariance par translation Lors d'une translation globale de tout le cristal par un vecteur \mathbf{v} de composantes v_α ($\alpha = x, y, z$), l'énergie potentielle (4.11) ne doit pas varier. Ainsi, nous devons avoir la relation :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \mathbf{l}, \kappa \\ \beta, \mathbf{l}', \kappa'}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') v_\alpha v_\beta = 0, \quad \forall \beta. \quad (4.17)$$

Comme \mathbf{v} est un vecteur arbitraire, chaque coefficient des différentes puissances de \mathbf{v} doit être nul, ce qui se traduit par la condition

$$\sum_{\substack{\mathbf{l}, \kappa \\ \mathbf{l}', \kappa'}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') = 0. \quad (4.18)$$

On peut cependant trouver une condition plus restrictive. En effet, la force appliquée \mathbf{F} sur chaque noyau est également invariante sous une translation de tout le cristal, de sorte que

$$-F_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)} = \sum_{\beta, \mathbf{l}', \kappa'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') v_\beta = \text{constante}, \quad \forall \mathbf{v}. \quad (4.19)$$

Ceci conduit à la deuxième condition,

$$\sum_{\mathbf{l}', \kappa'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') = 0, \quad (4.20)$$

qui est mieux connue par le nom anglais : *acoustic sum rule*. C'est cette condition qui garantit les fréquences nulles des phonons acoustiques au point Γ (centre de la zone de Brillouin).

Invariance par rotation Soit $\{\mathcal{S}|\mathbf{t}\}$ une opération de symétrie du cristal. \mathcal{S} est une opération de rotation représentée par une matrice orthogonale ($\mathcal{S}\mathcal{S}^t = \mathcal{I}$, où \mathcal{I} est la matrice identité) et \mathbf{t} une translation égale à $\mathbf{v}(\mathcal{S}) + \mathbf{X}$ où \mathbf{X} est une translation du réseau et $\mathbf{v}(\mathcal{S})$ une translation fractionnaire égale à zéro pour les groupes symmorphiques et différente de zéro pour les groupes non symmorphiques. Si au cours de cette opération de symétrie, le noyau (\mathbf{l}, κ) est amené sur le noyau (\mathbf{L}, K) , et le noyau (\mathbf{l}', κ') sur le noyau (\mathbf{L}', K') , on peut montrer que les constantes de force du deuxième ordre obéissent à la relation (propriété générale des tenseurs de second rang)

$$\Phi_{\lambda\mu}(\mathbf{L}, K; \mathbf{L}', K') = \sum_{\alpha\beta} S_{\lambda\alpha} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') S_{\mu\beta}. \quad (4.21)$$

L'application directe de l'équation (4.21) permet de montrer que les constantes de force du deuxième ordre ne dépendent de \mathbf{l} et de \mathbf{l}' que par leur différence, soit

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') = \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}, \kappa; \mathbf{l} - \mathbf{l}', \kappa'), \quad (4.22)$$

où le $\mathbf{0}$ indique la maille origine.

Nous venons d'énumérer les principales relations d'invariance de l'énergie potentielle concernant les constantes de force du deuxième ordre. Néanmoins, d'autres relations entre les constantes de force du deuxième ordre s'introduisent lorsqu'on exprime l'invariance de l'énergie potentielle dans une rotation d'ensemble du cristal. De plus, il faut souligner qu'il existe des relations d'invariance similaires entre les constantes de force du premier ordre ou pour celles d'ordre supérieur au second. On pourra notamment consulter le Born et Huang [167] pour la démonstration de toutes ces relations.

4.1.3 Matrice de Fourier

La périodicité du réseau suggère de chercher les solutions des équations du mouvement (4.15) sous la forme d'ondes planes telle que

$$u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} u_\alpha(\kappa) e^{i[\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l}) - \omega t]}, \quad (4.23)$$

où $u_\alpha(\kappa)$ est indépendant de l'indice de maille et le vecteur \mathbf{q} représente le vecteur d'onde de la vibration. En substituant l'expression (4.23) dans les équations du mouvement (4.15), on obtient

$$\omega^2 u_\alpha(\kappa) = \sum_{\beta, \kappa'} D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) u_\beta(\kappa'), \quad (4.24)$$

où

$$D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') e^{i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\mathbf{l}') - \mathbf{r}(\mathbf{l})]}. \quad (4.25)$$

Cependant, compte tenu de (4.22), on peut re-écrire (4.25) sous la forme

$$D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{0}, \kappa; \mathbf{l}', \kappa') e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l}')} \quad (4.26)$$

où $\mathbf{0}$ désigne la maille origine. Comme nous avons g atomes dans la maille primitive, les équations (4.24) représentent, pour chaque valeur de \mathbf{q} , un système de $3g$ équations linéaires et homogènes ($\kappa = 1, 2, \dots, g$ et $\alpha = x, y, z$). Les éléments $D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q})$ constituent une matrice carrée hermitique de dimension $3g \times 3g$ appelée en dynamique des réseaux : *matrice de Fourier*. A partir de l'équation (4.26), on démontre facilement que la matrice de Fourier possède les propriétés suivantes :

$$D_{\alpha\beta}^*(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) = D_{\beta\alpha}(\kappa', \kappa | \mathbf{q}) = D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | -\mathbf{q}) = D_{\alpha\beta}^{*t}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}), \quad (4.27)$$

où les symboles $*$ et t désignent respectivement les opérations de conjugaison complexe et de transposition.

L'équation (4.24) n'a de solution non triviale que si et seulement si le déterminant séculaire est nul, c'est-à-dire que

$$\left| D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (4.28)$$

Ainsi, la condition (4.28) conduit à une équation séculaire de degré $3g$ en ω^2 possédant $3g$ racines $\omega_s^2(\mathbf{q})$, où $s = 1, \dots, 3g$. Pour chacune des $3g$ valeurs de $\omega_s^2(\mathbf{q})$ correspondant à une valeur donnée de \mathbf{q} , il existe un vecteur $\mathbf{e}(\kappa | s, \mathbf{q})$, dont les composantes sont solutions des équations (4.24), que nous pouvons écrire comme

$$\omega_s^2(\mathbf{q}) e_\alpha(\kappa | s, \mathbf{q}) = \sum_{\beta, \kappa'} D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) e_\beta(\kappa' | s, \mathbf{q}). \quad (4.29)$$

Il existe donc une infinité de déterminants séculaires (4.28) si aucune restriction n'est apportée aux valeurs du vecteur d'onde \mathbf{q} . Nous allons voir que l'introduction des conditions périodiques vont permettre de limiter les valeurs de \mathbf{q} à la première zone de Brillouin.

4.1.4 Conditions périodiques

Jusqu'ici, nous avons raisonné sur un cristal de taille infinie afin de profiter pleinement de la périodicité du champ de force. Or, un cristal réel est nécessairement de taille finie. Dans le cas d'un cristal de taille finie, il est évident que les valeurs des constantes de force inter-atomiques sont altérées près des surfaces. En général, nous ne sommes pas intéressés par les effets qui en résultent et qui devraient être négligeables tant que le rapport de la surface au volume n'est pas trop grand. Par conséquent, pour négliger ces effets de surface,

nous allons utiliser des conditions périodiques, également appelées conditions périodiques de Born et Von Karman. Nous allons voir que l'introduction des conditions périodiques va permettre de limiter le nombre de valeurs du vecteur d'onde \mathbf{q} à la première zone de Brillouin, et donner ainsi un nombre fini d'équations de type (4.24).

Supposons que nous subdivisons un cristal de taille infinie en macrocristaux. Chaque macrocristal est parallélépipédique (figure 4.2) et défini par les vecteurs $N_1\mathbf{a}_1$, $N_2\mathbf{a}_2$, $N_3\mathbf{a}_3$, où \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 sont les vecteurs primitifs de translation et N_1 , N_2 , N_3 sont des nombres entiers très grands. Chaque macrocristal contient $N = N_1N_2N_3$ mailles élémentaires et peut représenter le cristal réel dont on étudie les propriétés physiques.

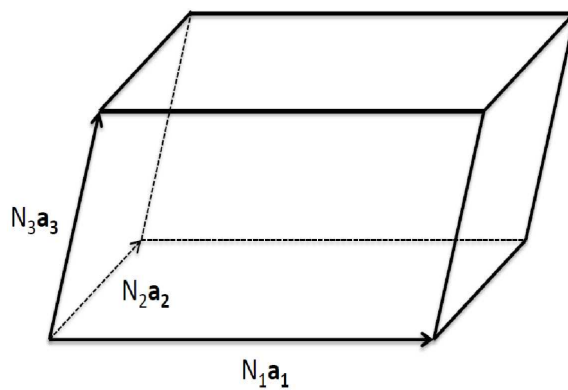


FIGURE 4.2 – Définition du macrocristal.

Les conditions aux limites périodiques imposent que le mouvement de l'atome (\mathbf{l}, κ) situé à la position $\mathbf{r}(\mathbf{l}, \kappa)$ doit se reproduire identiquement à la position $\mathbf{r}(\mathbf{l}, \kappa) + p_1N_1\mathbf{a}_1 + p_2N_2\mathbf{a}_2 + p_3N_3\mathbf{a}_3$, ce qui se traduit mathématiquement pour les composantes de déplacement par

$$u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = u_\alpha(\mathbf{l} + \mathbf{T}), \quad \forall \mathbf{T}, \quad (4.30)$$

où \mathbf{T} est un vecteur du réseau direct défini par

$$\mathbf{T} = p_1N_1\mathbf{a}_1 + p_2N_2\mathbf{a}_2 + p_3N_3\mathbf{a}_3, \quad (p_1, p_2, p_3) \in \mathbb{Z}. \quad (4.31)$$

En injectant la solution (4.23) des composantes du déplacement dans (4.30), il vient que,

$$e^{i\mathbf{q}\mathbf{T}} = 1, \quad (4.32)$$

ce qui montre que les vecteurs \mathbf{q} ne sont pas quelconques. Pour les déterminer, il est commode d'introduire à ce stade le réseau réciproque dont les translations primitives

$(\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3)$ sont définies par les relations

$$\mathbf{A}_i \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (4.33)$$

Compte tenu de l'équation (4.33), on vérifie facilement que le vecteur \mathbf{q} du réseau réciproque qui satisfait l'équation (4.32) est donné par

$$\mathbf{q} = \frac{p_1}{N_1} \mathbf{A}_1 + \frac{p_2}{N_2} \mathbf{A}_2 + \frac{p_3}{N_3} \mathbf{A}_3. \quad (4.34)$$

Enfin, pour ne pas obtenir de solution redondante, il faut que les vecteurs \mathbf{q} appartiennent à la première zone de Brillouin. Dans ce cas, on doit restreindre les valeurs de \mathbf{q} à

$$-\frac{N_i}{2} \leq p_i < \frac{N_i}{2}, \quad (i = 1, 2, 3). \quad (4.35)$$

Ainsi, on obtient $N = N_1 N_2 N_3$ vecteurs \mathbf{q} distincts (N est le nombre total de mailles du cristal). On les appelle vecteurs d'ondes réduits ou vecteurs d'ondes fondamentaux. Puisque d'après l'équation (4.28), à chaque valeur de \mathbf{q} correspond $3g$ fréquences propres, on trouve au total $3Ng$ fréquences de vibration possibles, ce qui est bien égal au nombre de degrés de liberté présent dans le cristal.

4.1.5 Propriétés des valeurs et vecteurs propres de la matrice de Fourier

Nous donnons dans cette section quelques propriétés des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice de Fourier qui nous seront très utiles dans la suite de ce chapitre.

Comme la matrice de Fourier est hermitique ($D = D^\dagger$), ses valeurs propres et ses vecteurs propres doivent vérifier les propriétés suivantes :

- Les valeurs propres (ω^2) de la matrice de Fourier sont réelles mais peuvent être à priori positives ou négatives.
 - Si ω^2 est positif, ω est réel et l'onde harmonique existe dans le cristal.
 - Si ω^2 est négatif, ω est imaginaire pur et il ne peut y avoir d'onde harmonique qui se propage dans le cristal : on dit que le cristal est thermodynamiquement instable.
- Les vecteurs propres de la matrice de Fourier correspondant à des valeurs propres différentes sont orthogonaux. Cependant, comme ces vecteurs propres sont des nombres complexes (matrice hermitienne), ils sont définis à une phase près. On peut donc fixer cette phase en imposant que les vecteurs propres satisfassent à la

relation d'orthonormalité

$$\sum_{\alpha\kappa} e_{\alpha}^{*}(\kappa|s, \mathbf{q}) e_{\alpha}(\kappa|s', \mathbf{q}) = \delta_{ss'}. \quad (4.36)$$

- L'ensemble des vecteurs propres forme un système complet, nous avons donc la relation de fermeture

$$\sum_s e_{\beta}^{*}(\kappa'|s, \mathbf{q}) e_{\alpha}(\kappa|s, \mathbf{q}) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{\kappa\kappa'}. \quad (4.37)$$

- Enfin, on peut facilement démontrer, à partir de l'équation (4.26) et en tenant compte de (4.16), les deux relations suivantes :

$$\omega_s^2(-\mathbf{q}) = \omega_s^2(\mathbf{q}), \quad (4.38)$$

et

$$e_{\alpha}(\kappa|s, -\mathbf{q}) = e_{\alpha}^{*}(\kappa|s, \mathbf{q}). \quad (4.39)$$

- La fonction $\omega = \omega_s(\mathbf{q})$ définit les courbes de dispersion du matériau. Elle exprime la dispersion en fréquence en fonction du vecteur de propagation \mathbf{q} de la branche s du spectre des fréquences de vibration du cristal. La forme des courbes de dispersion dépend de la structure cristalline et de la nature des constantes de force. Cependant, à cause des conditions périodiques, on a toujours trois modes pour lesquels la fréquence est nulle lorsque $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ (point Γ). Ces trois modes correspondent à des déplacements d'ensemble dans les trois directions orthogonales de l'espace. Les trois branches correspondantes des courbes de dispersion sont appelées "branches acoustiques". Les autres branches des courbes de dispersion du cristal, au nombre de $3g - 3$ et pour lesquelles la fréquence est non nulle au point Γ , portent le nom de "branches optiques" car ce sont elles qui peuvent principalement interagir avec la lumière.

4.1.6 Coordonnées normales

Comme l'énergie potentielle (4.11) contient des termes quadratiques croisés en u , on ne peut malheureusement pas exprimer l'Hamiltonien (4.12) en une somme d'oscillateurs indépendants. Notre objectif est maintenant de trouver une série de nouveaux paramètres pour rendre l'Hamiltonien (4.12) séparable. Ces nouveaux paramètres sont appelés coordonnées normales.

On va chercher le mouvement général des noyaux en fonction des coordonnées normales

$Q_{s,\mathbf{q}}$ du mode (s, \mathbf{q}) tel que

$$u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = \frac{1}{\sqrt{Nm_\kappa}} \sum_{s,\mathbf{q}} e_\alpha(\kappa|s, \mathbf{q}) Q_{s,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})}, \quad (4.40)$$

où N est le nombre de maille du cristal. Les variables temporelles sont contenues dans $Q_{s,\mathbf{q}}$. Il est utile pour la suite du chapitre d'introduire également l'impulsion $p_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$, variable conjuguée de $u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$, définie par

$$p_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = m_\kappa \dot{u}_\alpha(\mathbf{l}, \kappa) = \sqrt{\frac{m_\kappa}{N}} \sum_{s,\mathbf{q}} e_\alpha(\kappa|s, \mathbf{q}) P_{s,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})}, \quad (4.41)$$

où $P_{s,\mathbf{q}} = \dot{Q}_{s,\mathbf{q}}$, ainsi que d'inverser les relations (4.40) et (4.41) de sorte que

$$Q_{s,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha,\mathbf{l},\kappa} \sqrt{m_\kappa} e_\alpha^*(\kappa|s, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})} u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa), \quad (4.42)$$

et

$$P_{s,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha,\mathbf{l},\kappa} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} e_\alpha^*(\kappa|s, \mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})} p_\alpha(\mathbf{l}, \kappa). \quad (4.43)$$

L'inversion des relations (4.40) et (4.41) est facilement obtenue en les multipliant par

$$\sum_{\alpha,\mathbf{l},\kappa} e_\alpha^*(\kappa|s', \mathbf{q}') e^{-i\mathbf{q}'\mathbf{r}(\mathbf{l})}$$

et en utilisant l'identité [209, 210] :

$$\sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})} = N\Delta(\mathbf{q}), \quad (4.44)$$

avec

$$\Delta(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{q} = \boldsymbol{\tau} \\ 0 & \text{si } \mathbf{q} \neq \boldsymbol{\tau} \end{cases} \quad (4.45)$$

où $\boldsymbol{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque. De plus, comme le déplacement $u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$ et l'impulsion $p_\alpha(\mathbf{l}, \kappa)$ doivent être réels, et compte tenu de la relation d'orthonormalisation des vecteurs propres (4.36), les coordonnées normales doivent obéir aux conditions

$$Q_{s,-\mathbf{q}} = Q_{s,\mathbf{q}}^* \quad (4.46)$$

$$P_{s,-\mathbf{q}} = P_{s,\mathbf{q}}^* \quad (4.47)$$

L'expression de l'énergie cinétique (4.6) en fonction des coordonnées normales (4.40) de-

vient alors

$$T = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha, l, \kappa} \sum_{s, \mathbf{q}} \sum_{s', \mathbf{q}'} e_{\alpha}(\kappa | s, \mathbf{q}) e_{\alpha}^*(\kappa | s', \mathbf{q}') \dot{Q}_{s, \mathbf{q}} \dot{Q}_{s', \mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}(l)}. \quad (4.48)$$

Compte tenu de l'équation (4.46), de la relation d'orthonormalité des vecteurs propres (4.36), ainsi que de l'identité (4.44), l'expression de l'énergie cinétique (4.48) devient

$$T = \frac{1}{2} \sum_{s, \mathbf{q}} \dot{Q}_{s, \mathbf{q}} \dot{Q}_{s, \mathbf{q}}^*. \quad (4.49)$$

De la même façon, on montre que l'énergie potentielle (4.11) s'écrit en fonction des coordonnées normales $Q_{s, \mathbf{q}}$:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{s, \mathbf{q}} Q_{s, \mathbf{q}} Q_{s, \mathbf{q}}^* \omega_s^2(\mathbf{q}). \quad (4.50)$$

Finalement, compte tenu des équations (4.49) et (4.50), l'Hamiltonien nucléaire (4.12) du cristal devient, dans l'approximation harmonique,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{s, \mathbf{q}} \left[\dot{Q}_{s, \mathbf{q}} \dot{Q}_{s, \mathbf{q}}^* + Q_{s, \mathbf{q}} Q_{s, \mathbf{q}}^* \omega_s^2(\mathbf{q}) \right]. \quad (4.51)$$

En appliquant les équations de Hamilton sur l'Hamiltonien (4.51), nous obtenons finalement les équations du mouvement suivantes :

$$\ddot{Q}_{s, \mathbf{q}} + \omega_s^2(\mathbf{q}) Q_{s, \mathbf{q}} = 0. \quad (4.52)$$

Ainsi, l'équation (4.52) montre que le mouvement des noyaux est équivalent, dans l'approximation harmonique, à celui de $3gN$ oscillateurs harmoniques indépendants.

4.2 Théorie quantique

Nous allons maintenant appliquer les méthodes de la mécanique quantique à l'Hamiltonien nucléaire (4.12). Les résultats de cette section seront particulièrement utiles lorsque nous aborderons la théorie de la spectroscopie d'absorption infrarouge (chapitre 5).

4.2.1 Passage en quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique, les composantes des variables impulsions p_{α} et déplacement u_{α} deviennent les opérateurs \hat{p}_{α} et \hat{u}_{α} ($\alpha = x, y, z$)¹. De même, les

1. Afin de ne pas confondre les opérateurs avec les variables classiques, les opérateurs seront surmontés d'un chapeau ($\hat{}$), et ce uniquement jusqu'à la fin de ce chapitre.

coordonnées normales $Q_{s,\mathbf{q}}$ et $P_{s,\mathbf{q}}$ introduites dans la théorie classique deviennent en théorie quantique les opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ définis par (équations (4.42) et (4.43)) :

$$\hat{Q}_{s,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha,\mathbf{l},\kappa} \sqrt{m_\kappa} e_\alpha^*(\kappa|s,\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})} \hat{u}_\alpha(\mathbf{l},\kappa), \quad (4.53)$$

et

$$\hat{P}_{s,\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha,\mathbf{l},\kappa} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa}} e_\alpha^*(\kappa|s,\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}(\mathbf{l})} \hat{p}_\alpha(\mathbf{l},\kappa). \quad (4.54)$$

Des relations (4.53) et (4.54), on constate que les opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ ne sont pas hermitiques car leurs opérateurs adjoints sont tels que

$$\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}^\dagger = \hat{Q}_{s,-\mathbf{q}} \quad (4.55)$$

$$\hat{P}_{s,\mathbf{q}}^\dagger = \hat{P}_{s,-\mathbf{q}}. \quad (4.56)$$

La transposition de l'Hamiltonien classique (4.51) en un opérateur hermitique $\hat{\mathcal{H}}$ nécessite de connaître les relations de commutations entre les opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$. Comme les opérateurs \hat{u}_α et \hat{p}_α obéissent aux relations de commutation canoniques,

$$[\hat{u}_\alpha(\mathbf{l},\kappa), \hat{u}_\beta(\mathbf{l}',\kappa')] = [\hat{p}_\alpha(\mathbf{l},\kappa), \hat{p}_\beta(\mathbf{l}',\kappa')] = 0 \quad (4.57)$$

$$[\hat{u}_\alpha(\mathbf{l},\kappa), \hat{p}_\beta(\mathbf{l}',\kappa')] = i \hbar \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (4.58)$$

on obtient, à partir des équations (4.53) et (4.54), les relations de commutation pour les opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$:

$$[\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}^\dagger, \hat{Q}_{s',\mathbf{q}'}] = [\hat{P}_{s,\mathbf{q}}^\dagger, \hat{P}_{s',\mathbf{q}'}] = 0, \quad (4.59)$$

$$[\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}, \hat{P}_{s',\mathbf{q}'}] = i \hbar \delta_{ss'} \Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \quad (4.60)$$

$$[\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}, \hat{P}_{s',\mathbf{q}'}^\dagger] = i \hbar \delta_{ss'} \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (4.61)$$

Les relations de commutations (4.59), (4.60) et (4.61) montrent que $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{Q}_{s',\mathbf{q}'}^\dagger$ sont bien des variables conjuguées. Dans ces conditions, l'opérateur Hamiltonien (4.12) s'écrit, en fonction des opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{s,\mathbf{q}} \left[\hat{P}_{s,\mathbf{q}} \hat{P}_{s,\mathbf{q}}^\dagger + \omega_s^2(\mathbf{q}) \hat{Q}_{s,\mathbf{q}} \hat{Q}_{s,\mathbf{q}}^\dagger \right]. \quad (4.62)$$

Cet Hamiltonien est celui, comme dans le cas de la théorie classique, de $3gN$ oscillateurs harmoniques indépendants, mais cette fois-ci, ces oscillateurs sont quantiques. Par conséquent, les résultats bien connus de la théorie quantique de l'oscillateur harmonique [211, 212] sont directement transposables. Cependant, dans les problèmes faisant inter-

venir l'interaction des vibrations du réseau avec un rayonnement extérieur, la forme de l'Hamiltonien (4.62) n'est pas adaptée et on préfère l'exprimer en fonction des opérateurs de création (\hat{a}^\dagger) et d'annihilation (\hat{a}) de phonons : c'est le passage en seconde quantification.

4.2.2 Passage en seconde quantification

Dans la théorie quantique de l'oscillateur harmonique [211, 212], pour rendre diagonal l'Hamiltonien (4.62), on introduit un nouveau opérateur, $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$, ainsi que son adjoint $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$. Ces deux opérateurs sont définis comme une combinaison linéaire des opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ tels que

$$\hat{a}_{s,\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\omega_s(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{Q}_{s,\mathbf{q}} + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_s(\mathbf{q})}} \hat{P}_{s,\mathbf{q}}, \quad (4.63)$$

et compte tenu des équations (4.55) et (4.56),

$$\hat{a}_{s,-\mathbf{q}}^\dagger = \sqrt{\frac{\omega_s(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{Q}_{s,\mathbf{q}} - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega_s(\mathbf{q})}} \hat{P}_{s,\mathbf{q}}. \quad (4.64)$$

Par ailleurs, la théorie quantique de l'oscillateur harmonique montre que les opérateurs $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$ possèdent les propriétés suivantes :

$$\hat{a}_{s,\mathbf{q}} |n_{s,\mathbf{q}}\rangle = \sqrt{n_{s,\mathbf{q}}} |n_{s,\mathbf{q}} - 1\rangle, \quad (4.65)$$

et

$$\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger |n_{s,\mathbf{q}}\rangle = \sqrt{n_{s,\mathbf{q}} + 1} |n_{s,\mathbf{q}} + 1\rangle, \quad (4.66)$$

où le ket $|n_{s,\mathbf{q}}\rangle$ représente l'état d'un seul oscillateur harmonique caractérisé par les indices (s, \mathbf{q}) et d'énergie $E_{s,\mathbf{q}} = (n_{s,\mathbf{q}} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\mathbf{q})$, avec $n_{s,\mathbf{q}} = 1, \dots, \infty$. D'après les relations (4.65) et (4.66), les opérateurs $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$ sont appelés respectivement opérateur d'annihilation et de création de phonons.

Comme les opérateurs $\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ satisfont aux relations de commutation (4.59), (4.60) et (4.61), on montre facilement que les opérateurs $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$ satisfont les relations de commutation suivantes :

$$[\hat{a}_{s,\mathbf{q}}, \hat{a}_{s',\mathbf{q}'}] = [\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger, \hat{a}_{s',\mathbf{q}'}^\dagger] = 0, \quad (4.67)$$

$$[\hat{a}_{s,\mathbf{q}}, \hat{a}_{s',\mathbf{q}'}^\dagger] = \delta_{ss'} \Delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'). \quad (4.68)$$

L'inversion des équations (4.63) et (4.64) permet d'exprimer les coordonnées normales

$\hat{Q}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{P}_{s,\mathbf{q}}$ en fonction des opérateurs $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$, tels que

$$\hat{Q}_{s,\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\mathbf{q})}} \left(\hat{a}_{s,\mathbf{q}} + \hat{a}_{s,-\mathbf{q}}^\dagger \right), \quad (4.69)$$

et

$$\hat{P}_{s,\mathbf{q}} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{2}} \left(\hat{a}_{s,\mathbf{q}} - \hat{a}_{s,-\mathbf{q}}^\dagger \right). \quad (4.70)$$

Enfin, en substituant les équations (4.69) et (4.70) dans l'Hamiltonien (4.62), et en tenant compte des relations de commutation (4.67) et (4.68), celui-ci se met sous la forme

$$\hat{H} = \sum_{s,\mathbf{q}} \hat{h}_s(\mathbf{q}), \quad (4.71)$$

où

$$\hat{h}_s(\mathbf{q}) = \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \left[\frac{1}{2} + \hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{s,\mathbf{q}} \right]. \quad (4.72)$$

L'Hamiltonien (4.72), fonction des opérateurs $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}$ et $\hat{a}_{s,\mathbf{q}}^\dagger$, est dit écrit dans le formalisme de la seconde quantification. On remarque qu'il est formé par une somme de Hamiltoniens indépendants associés à des oscillateurs harmoniques quantiques caractérisés par les indices (s, \mathbf{q}) . Par conséquent, le vecteur propre $|n\rangle$ de l'Hamiltonien (4.71) est le produit des vecteurs propres relatifs à un oscillateur $|n_{s,\mathbf{q}}\rangle$ tel que

$$|n\rangle = \prod_{s,\mathbf{q}} |n_{s,\mathbf{q}}\rangle, \quad (4.73)$$

et l'énergie du cristal correspondante est la somme des énergies associées à chaque oscillateur (s, \mathbf{q})

$$E_n = \sum_{s,\mathbf{q}} E_{s,\mathbf{q}} = \sum_{s,\mathbf{q}} \left[n_{s,\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_s(\mathbf{q}), \quad \forall n_{s,\mathbf{q}} \in \mathbb{N}. \quad (4.74)$$

Dans ce formalisme de seconde quantification, les quanta d'énergie $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ se nomment *phonons*. L'état $|n_{s,\mathbf{q}}\rangle$ de l'oscillateur représente alors un état de l'oscillateur comportant $n_{s,\mathbf{q}}$ phonons. L'état $|0\rangle$ étant associé à un nombre nul de phonon. Puisque $n_{s,\mathbf{q}}$ peut prendre n'importe quelle valeur entière entre 0 et l'infini, les phonons sont des bosons et ils devront obéir à la statistique de Bose-Einstein.

4.2.3 Principes de calcul de la matrice dynamique par les méthodes *ab initio*

A l'heure actuelle, il existe deux méthodes pour calculer la matrice dynamique de manière *ab initio* : la méthode linéaire [213, 214] et la méthode directe [215].

La méthode linéaire La méthode linéaire est basée sur une théorie de perturbation de l'état fondamental. La matrice dynamique peut être déterminée pour n'importe quel vecteur d'onde de la zone de Brillouin. Bien que la méthode linéaire constitue aujourd'hui la méthode la plus performante pour calculer la matrice dynamique, cette méthode est limitée car elle demande d'une part un code de calcul spécialisé, et d'autre part son temps de calcul très important la limite seulement à des cristaux contenant quelques dizaines d'atomes[216]. C'est pour ces dernières raisons que nous n'avons pas retenu la méthode linéaire pour modéliser les propriétés vibrationnelles des systèmes nanotubes de carbone/oligomères de thiophène.

La méthode directe Dans le cas de la méthode directe, il existe deux variantes. Dans la première variante, appelée méthode des phonons gelés, la matrice dynamique est construite par différence finie de l'énergie. La seconde variante utilise plutôt les forces (forces de Hellmann-Feynman) pour construire la matrice dynamique par différence finie, ce qui rend cette variante plus précise que la méthode des phonons gelés. L'implémentation de la méthode directe est aujourd'hui bien établie. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle ne demande pas de code de calcul spécialisé mais nécessite simplement un code capable de pouvoir calculer l'énergie totale et/ou les forces sur les atomes, ce qui est aujourd'hui une option standard de tout code de DFT qui se respecte. Un autre avantage de la méthode directe est qu'elle peut calculer les constantes de force anharmoniques à n'importe quel ordre. Néanmoins, comme c'est une méthode de type "supermaille", elle nécessite des supermailles dont la taille est compatible avec le vecteur \mathbf{q} de la perturbation qu'on veut figer dans le cristal, et elle proscrit également le calcul de la matrice dynamique en un vecteur \mathbf{q} incommensurable avec les vecteurs de la maille unité du cristal. La méthode directe est la méthode que nous avons choisi dans cette thèse pour calculer la dynamique vibrationnelle des systèmes nanotubes de carbone/oligomères de thiophène.

Chapitre 5

Spectroscopie d'absorption infrarouge

Sur le plan expérimental, la spectroscopie d'absorption infrarouge constitue aujourd'hui une des techniques les plus largement employées pour étudier les propriétés vibrationnelles d'un matériau dans un laboratoire de recherche. Sur le plan théorique, la modélisation de la réponse infrarouge est fonction non seulement de la connaissance des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice dynamique, mais aussi de la connaissance des charges effectives des atomes.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler brièvement le principe d'une expérience d'absorption infrarouge. Ensuite, bien que dans la grande majorité des livres de spectroscopies, la démonstration mathématique de l'absorption infrarouge repose entièrement sur la règle d'or de Fermi, nous donnerons une démonstration originale basée sur la matrice densité. Cette démonstration due à Maradudin et Wallis [217] en 1961, puis repris par Cowley en 1966 [218], présente l'avantage de faire le lien entre la dissipation d'énergie du rayonnement infrarouge et les fluctuations thermiques du matériau. Enfin, nous présenterons une méthode de calcul pour réaliser une modélisation entièrement *ab initio* de la réponse infrarouge.

5.1 Position du problème

L'expérience montre qu'une onde monochromatique de fréquence Ω arrivant sous incidence normale sur un matériau d'épaisseur x et d'indice n , cède à ce dernier une partie de son énergie (figure 5.1). L'énergie absorbée, proportionnelle au nombre de photons absorbés par le matériau, peut se mesurer par l'intermédiaire du rapport entre l'intensité de l'onde transmise I et celle de l'onde incidente I_0 selon la loi de Beer-Lambert [219, 220] :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}, \quad (5.1)$$

où μ est le coefficient d'atténuation linéique (ou coefficient d'absorption) caractéristique du matériau et de l'énergie incidente.

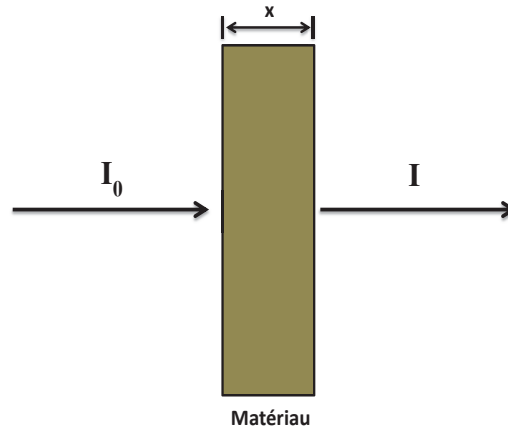


FIGURE 5.1 – Principe schématique de l'absorption infrarouge.

On montre facilement en électromagnétisme que le coefficient d'absorption μ est proportionnel à la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité électrique[221] :

$$\mu = \frac{\Omega}{cn} \chi'', \quad (5.2)$$

où c est la célérité de la lumière.

Par conséquent, le calcul de l'absorption infrarouge est lié au calcul de la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique. De plus, en spectroscopie d'absorption infrarouge, on ne peut observer que des vibrations en centre de zone de Brillouin ($\mathbf{q} = 0$) puisque la longueur d'onde de la lumière est environ 10^4 fois le pas du réseau cristallin.

5.2 Calcul du tenseur de susceptibilité électrique

Considérons un système cristallin décrit par un Hamiltonien indépendant du temps H_0 , de vecteurs propres $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots\rangle$ et de valeurs propres E_n , solutions de l'équation de Schrödinger des états stationnaires $H_0|n\rangle = E_n|n\rangle$. Ce système est initialement en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température T . Son opérateur densité

ρ_0 est alors l'opérateur densité canonique :

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_0}, \quad \beta = (kT)^{-1}, \quad (5.3)$$

où k et Z sont respectivement la constante de Boltzmann et la fonction de partition du système définie par

$$Z = \text{Tr}\{e^{-\beta H_0}\}. \quad (5.4)$$

A partir de maintenant, on isole le système en le séparant de son thermostat, et on lui applique adiabatiquement un champ électrique extérieur $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\Omega t + \eta t}$ de fréquence Ω . Le facteur $e^{\eta t}$ est introduit pour contrôler le caractère adiabatique de la perturbation ($\eta \rightarrow 0^+$). Le couplage entre le système et le champ électrique extérieur appliqué est alors décrit par l'Hamiltonien H_E ($H_E = 0$, $t = -\infty$) qui s'écrit, dans l'hypothèse des grandes longueurs d'ondes (approximation dipolaire),

$$H_E = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} E_{\alpha}(t) = - \sum_{\alpha} M_{\alpha} E_{0\alpha} e^{-i\Omega t + \eta t}, \quad (\eta \rightarrow 0^+) \quad (5.5)$$

où \mathbf{M} est un opérateur hermitique en représentation de Schrödinger caractérisant le moment dipolaire du système, $\mathbf{E}(t)$ le champ électrique qui est considéré ici comme une variable classique (théorie semi-empirique), et $\alpha = (x, y, z)$ désigne les directions de l'espace Cartésien. L'Hamiltonien total \mathcal{H} du système est alors

$$\mathcal{H} = H_0 + H_E. \quad (5.6)$$

Sous l'action du champ électrique, le système sort de son état d'équilibre et se polarise. La valeur moyenne de la composante de la polarisation $\langle P_{\alpha}(t) \rangle$ dans la direction α à l'instant t est donnée par

$$\langle P_{\alpha}(t) \rangle = \text{Tr}(\rho P_{\alpha}), \quad (5.7)$$

où l'opérateur densité ρ obéit à l'équation d'évolution

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\mathcal{H}, \rho]. \quad (5.8)$$

Pour résoudre l'équation d'évolution (5.8), on va développer l'opérateur densité en une série de termes perturbatifs [217, 218]

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho + \dots, \quad (5.9)$$

où $\Delta\rho$ constitue la correction au premier ordre de perturbation de l'opérateur densité d'équilibre ρ_0 . En se limitant au premier ordre de perturbation, l'équation d'évolution

(5.8) devient

$$i\hbar \frac{\partial \Delta \rho}{\partial t} = [H_0, \Delta \rho] + [H_E, \rho_0]. \quad (5.10)$$

De même, on obtient pour la valeur moyenne des composantes de la polarisation :

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = Tr(\rho P_\alpha) = Tr(\rho_0 P_\alpha) + Tr(\Delta \rho P_\alpha). \quad (5.11)$$

Cependant, si on fait l'hypothèse que notre système n'est pas ferro-électrique alors les moyennes à l'équilibre $Tr(\rho_0 P_\alpha)$ sont nulles, et l'équation (5.11) devient simplement

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = Tr(\rho P_\alpha) = Tr(\Delta \rho P_\alpha) = \frac{1}{V} Tr(\Delta \rho M_\alpha), \quad (5.12)$$

où V est le volume du système et $P_\alpha = M_\alpha/V$. Par conséquent, le but du problème est de déterminer l'évolution, au premier ordre en perturbation, de l'opérateur densité satisfaisant à la condition initiale

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \rho(t) = \rho_0.$$

La connaissance de $\Delta \rho$ nous permettra alors de calculer la valeur moyenne de la polarisation. Considérant deux fonctions quelconques f et g tel que :

$$f(x) = \int_{-\infty}^x g(x, x') dx', \quad (5.13)$$

la dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x s'écrit :

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = g(x, x) + \int_{-\infty}^x \frac{\partial g(x, x')}{\partial x} dx'. \quad (5.14)$$

Si on identifie $\Delta \rho$ à f , et en utilisant la propriété (5.14), on peut montrer que si :

$$g(t, t') = \frac{1}{i\hbar} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [H_E, \rho_0] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} dt', \quad (5.15)$$

alors

$$\Delta \rho = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [H_E, \rho_0] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} dt' \quad (5.16)$$

$$= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [\rho_0, H_E] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} dt' \quad (5.17)$$

est une solution de l'équation d'évolution (5.10).

Il suffit maintenant de remplacer l'expression (5.17) dans l'équation (5.12) pour obtenir

la valeur moyenne de la polarisation,

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = -\frac{1}{V} \frac{i}{\hbar} \sum_\beta \int_{-\infty}^t \text{Tr} \left\{ e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [\rho_0, M_\beta] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} M_\alpha \right\} E_\beta(t') dt', \quad (5.18)$$

et comme par définition,

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = \epsilon_0 \sum_\beta \int_{-\infty}^t \chi_{\alpha\beta}(t-t') E_\beta(t') dt', \quad (5.19)$$

on obtient en identifiant les équations (5.18) et (5.19), l'expression du tenseur de susceptibilité électrique :

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = -\frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{i}{\hbar} \text{Tr} \left\{ e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [\rho_0, M_\beta] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} M_\alpha \right\}, \quad (5.20)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Cependant, en utilisant l'invariance de la trace par permutation circulaire et le fait que, d'après (5.3), ρ_0 commute avec H_0 , l'expression du tenseur de susceptibilité (5.20) se simplifie en

$$\chi_{\alpha\beta}(t-t') = \frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{i}{\hbar} \langle [M_\alpha(t), M_\beta(t')] \rangle. \quad (5.21)$$

Dans l'équation (5.21), la moyenne statistique est prise dans l'état d'équilibre et les opérateurs moments dipolaires ne sont plus écrit en représentation de Schrödinger mais en représentation d'interaction, c'est-à-dire en représentation de Heisenberg par rapport à l'Hamiltonien non perturbé H_0 :

$$M(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} M e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t}, \quad (5.22)$$

$$M(t') = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t'} M e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t'}. \quad (5.23)$$

Finalement, pour insister sur le principe que la fonction de réponse est causale et invariante dans le temps, on préfère écrire le tenseur de susceptibilité comme [217, 218] :

$$\chi_{\alpha\beta}(\tau) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{i}{\hbar} \langle [M_\alpha(\tau), M_\beta(0)] \rangle \theta(\tau), \quad (5.24)$$

où $\tau = t - t'$ et $\theta(\tau)$ est la fonction d'Heaviside définie par

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{si } \tau > 0 \\ 0 & \text{si } \tau < 0 \end{cases} \quad (5.25)$$

La fonction (5.24) est appelée fonction de Green retardée du système et elle joue un rôle

de tout premier plan dans la théorie de la réponse linéaire [205, 167, 222].

5.3 Calcul de la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique

La partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique (5.24) peut être calculée par le biais du théorème de fluctuation-dissipation [223, 224, 225, 226, 227]. Pour se faire, nous allons développer la moyenne statistique de l'équation (5.24) sous les deux conditions d'orthonormalisation et de fermeture vérifiées par les vecteurs propres $|n\rangle$ de l'Hamiltonien H_0 :

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \quad (5.26)$$

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \mathcal{I}, \quad (5.27)$$

Où δ_{nm} et \mathcal{I} sont respectivement le symbole de Kronecker et l'opérateur identité.

En considérant la propriété d'invariance par permutation circulaire de la trace, la fonction de corrélation $\langle M_\alpha(\tau)M_\beta(0)\rangle$ peut être exprimée sous la forme :

$$\langle M_\alpha(\tau)M_\beta(0)\rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n|M_\beta e^{-\beta H_0} e^{i\frac{H_0}{\hbar}\tau} M_\alpha e^{-\beta H_0} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}\tau}|n\rangle, \quad (5.28)$$

En introduisant la relation de fermeture (5.27) dans l'équation (5.28), on obtient :

$$\langle M_\alpha(\tau)M_\beta(0)\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n,m} \langle n|M_\beta e^{-\beta H_0}|m\rangle \langle m|e^{i\frac{H_0}{\hbar}\tau} M_\alpha e^{-\beta H_0} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}\tau}|n\rangle \quad (5.29)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_m} \langle n|M_\beta|m\rangle \langle m|M_\alpha|n\rangle e^{i\frac{E_m - E_n}{\hbar}\tau}. \quad (5.30)$$

En calculant la transformée de Fourier de (5.30), et en se servant de la relation intégrale de la distribution de Dirac :

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} dt, \quad (5.31)$$

on obtient finalement que

$$F_1(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_\alpha(\tau) M_\beta(0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau \quad (5.32)$$

$$= \frac{2\pi}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_m} \langle n | M_\beta | m \rangle \langle m | M_\alpha | n \rangle \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega\right). \quad (5.33)$$

De la même façon, nous obtenons que

$$F_2(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_\beta(0) M_\alpha(\tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau \quad (5.34)$$

$$= \frac{2\pi}{Z} \sum_{n,m} e^{-\beta E_n} \langle n | M_\beta | m \rangle \langle m | M_\alpha | n \rangle \delta\left(\frac{E_m - E_n}{\hbar} + \omega\right). \quad (5.35)$$

Les équations (5.33) et (5.35) sont non nulles si et seulement si :

$$E_n = E_m + \hbar\omega, \quad (5.36)$$

Ainsi, l'équation (5.35) peut se réécrire sous la forme

$$F_2(\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} F_1(\omega). \quad (5.37)$$

En utilisant les expressions (5.33), (5.35) et (5.37), $\chi_{\alpha\beta}$ de l'équation (5.24) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\chi(\tau) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{i}{2\pi\hbar} \theta(\tau) \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) F_1(\omega') e^{-i\omega'\tau} d\omega'. \quad (5.38)$$

En prenant la transformée de Fourier de (5.38), et en utilisant la relation intégrale de la fonction d'Heaviside

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \theta(k) e^{ikx} dk = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x+i\eta)} dk = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{x+i\eta}, \quad (5.39)$$

On obtient que

$$\chi(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) \frac{F_1(\omega')}{\omega - \omega' + i\eta} d\omega'. \quad (5.40)$$

$F_1(\omega)$ est réel puisque M_α et M_β sont de même nature (opérateur moment dipolaire). En utilisant la relation :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x), \quad (5.41)$$

L'équation (5.40) conduit à

$$F_1(\omega) = \epsilon_0 V \frac{2\hbar}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''(\omega). \quad (5.42)$$

L'équation (5.42) constitue une des nombreuses formes du théorème de fluctuation-dissipation. Ainsi, la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique s'écrit :

$$\chi''_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{1}{2\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle M_\alpha(\tau) M_\beta(0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (5.43)$$

En développant encore plus, la forme la plus générale du moment dipolaire M_α dans la direction α d'un système cristallin est

$$M_\alpha = \sum_{\beta, \mathbf{l}', \kappa} q_{\alpha\beta}(\kappa) u_\beta(\mathbf{l}', \kappa), \quad (5.44)$$

où $q_\alpha(\kappa)$ et $u_\beta(\mathbf{l}', \kappa)$ sont respectivement la charge du noyau κ et le déplacement dans la direction β du noyau κ dans la maille \mathbf{l}' . Par conséquent, la partie imaginaire de la susceptibilité électrique (5.43) s'exprime comme suit :

$$\chi''_{\gamma\delta}(\omega) = \frac{1}{\epsilon_0 V} \frac{1}{2\hbar} \sum_{\alpha, \mathbf{l}, \kappa} \sum_{\beta, \mathbf{l}', \kappa'} q_{\gamma\alpha}(\kappa) q_{\delta\beta}(\kappa') (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa; \tau) u_\beta(\mathbf{l}', \kappa'; 0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (5.45)$$

L'équation (5.45) s'écrit en fonction de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation déplacement-déplacement. La transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation déplacement-déplacement peut être calculée (pour $\mathbf{q} = \mathbf{0}$) en fonction des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice de Fourier sous la forme [167, 228] :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \langle u_\alpha(\mathbf{l}, \kappa; \tau) u_\beta(\mathbf{l}', \kappa'; 0) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \sum_s e_\alpha(\kappa, s) e_\beta^*(\kappa', s) \frac{1}{2\omega_s} [\delta(\omega - \omega_s) - \delta(\omega + \omega_s)]. \quad (5.46)$$

En remplaçant (5.46) dans (5.45), on peut exprimer la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité sous la forme compacte suivante :

$$\chi''_{\gamma\delta}(\omega) = \frac{\pi}{\epsilon_0 V} \sum_s \frac{A_{\gamma\delta}(s)}{2\omega_s} [\delta(\omega - \omega_s) - \delta(\omega + \omega_s)], \quad (5.47)$$

où le tenseur $A_{\gamma\delta}(s)$ est la force d'oscillateur du mode s liée aux charges effectives et aux

vecteurs propres des phonons transverses optiques par la relation :

$$A_{\gamma\delta}(s) = \left[\sum_{\alpha,\kappa} \frac{q_{\gamma\alpha}(\kappa)}{\sqrt{m_{\kappa}}} e_{\alpha}(\kappa; s) \right] \left[\sum_{\beta,\kappa'} \frac{q_{\delta\beta}(\kappa')}{\sqrt{m_{\kappa'}}} e_{\beta}^*(\kappa'; s) \right]. \quad (5.48)$$

Ainsi, nous obtenons un résultat important de la spectroscopie d'absorption infrarouge : un mode s sera actif en infrarouge si et seulement si sa force d'oscillateur $A_{\gamma\delta}(s)$ est non nulle.

5.4 Principe de la modélisation de la réponse infrarouge

Pour modéliser la réponse infrarouge d'un système moléculaire, il faut calculer la partie imaginaire de la susceptibilité électrique donnée par (5.47). On remarque que cette expression est une fonction des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice dynamique, ainsi que de la charge atomique. Nous avons vu dans le chapitre précédent comment calculer la matrice dynamique à partir des premiers principes. Par conséquent, afin de modéliser la réponse infrarouge, il faut à présent trouver une méthode de calcul pour déterminer les valeurs des charges sur chaque atome, ce qui est loin d'être trivial.

5.4.1 Concept de charge statique et de charge dynamique

Afin d'illustrer le concept de la charge statique et de la charge dynamique, considérons une molécule diatomique AB. Appelons x la distance interatomique et $p(x)$ son moment dipolaire électrique. La charge statique vaut

$$Z(x) = \frac{p(x)}{x},$$

et la charge dynamique s'écrit

$$Z^*(x) = \frac{\partial}{\partial x} p(x) = \frac{\partial}{\partial x} [xZ(x)] = Z(x) + x \frac{\partial}{\partial x} Z(x).$$

Nous voyons donc que Z^* est formé de deux termes : le premier est la charge statique, le deuxième correspond à une contribution dynamique qui est due au transfert de charges entre les atomes lors de la modification de la distance inter-atomique. Z^* peut donc atteindre des valeurs importantes, largement supérieures à Z , à condition que Z varie rapidement avec x ou que le transfert de charges s'effectue sur de grande distance.

5.4.2 Calcul des charges dynamiques

Le tenseur de charges effectives de Born [167, 229], également appelé charge transverse ou charge dynamique, est défini par la relation ¹ :

$$Z_{\alpha\beta}^*(\kappa) = V \left. \frac{\partial P_\beta}{\partial u_\alpha(\kappa)} \right|_{E=0}, \quad (5.49)$$

où V est le volume de la maille élémentaire. $V\mathbf{P}$ peut être alors interprété comme un moment dipolaire par maille élémentaire. Pour les matériaux diélectriques en phase cristalline, le tenseur de charges effectives de Born de l'atome κ , $Z_{\alpha\beta}^*(\kappa)$, quantifie, à l'ordre linéaire, la polarisation par maille élémentaire, créée dans la direction β quand les atomes du sous-réseau κ sont déplacés dans la direction α sous la condition d'un champ électrique \mathbf{E} nul.

Pour des raisons pratiques, décomposons le tenseur de charges effectives en deux contributions :

$$Z_{\alpha\beta}^*(\kappa) = Z_\kappa \delta_{\alpha\beta} + Z_{\alpha\beta}^{el}(\kappa). \quad (5.50)$$

Le premier terme, Z_κ , est la contribution due au noyau et aux électrons de cœur. Ce terme est connu et ne pose aucun problème dans le calcul. Le deuxième terme, $Z_{\alpha\beta}^{el}(\kappa)$, est la contribution due aux électrons de valence. C'est précisément ce dernier terme qui pose des problèmes car on ne sait pas à priori le calculer. Cependant, d'après la définition (5.49) du tenseur de charges, on remarque qu'on peut calculer ce terme par différence finie de la polarisation puisque

$$Z_{\alpha\beta}^{el}(\kappa) = V \lim_{\Delta u_\alpha(\kappa) \rightarrow 0} \frac{\Delta P_\beta}{\Delta u_\alpha(\kappa)} = V \lim_{\Delta u_\alpha(\kappa) \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta u_\alpha(\kappa)} \int_0^1 \frac{\partial P_\beta}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (5.51)$$

Ainsi, pour calculer la partie électronique $Z_{\alpha\beta}^{el}(\kappa)$ du tenseur de charges effectives de l'atome κ , il suffit de calculer la différence de polarisation ΔP_β . Ceci est possible en s'appuyant sur le formalisme de King-Smith et Vanderbilt[233] qui constitue le cadre de la théorie moderne de la polarisation[234].

5.4.3 Calcul des charges statiques

L'utilisation des charges effectives de Born reste la meilleure approche pour modéliser la réponse infrarouge d'un système donné. Cependant, il faut signaler que l'utilisation de cette approche est souvent limitée par la taille du système. En effet, pour des systèmes contenant un grand nombre d'atomes, les charges effectives de Born deviennent très coûteuses en temps de calcul (beaucoup plus que le temps de calcul de la matrice dy-

1. Un concept similaire a été introduit par les chimistes pour les molécules isolées. Ce concept est connu sous le nom de tenseur polaire atomique (atomic polar tensor, APT)[230, 231, 232].

namique). Dans ce cas, l'alternative est d'utiliser des charges statiques.

Plusieurs modèles de charges statiques existent dans la littérature. La différence majeure entre ces modèles réside dans la méthode suivie pour intégrer la densité électronique autour des noyaux, déterminant ainsi la façon dont est attribuée la charge à chaque atome.

Le modèle de charges statiques le plus ancien, et aussi le plus connu est le modèle de Mulliken[235, 236, 237, 238]. Si on considère une molécule diatomique AB, le modèle de Mulliken consiste à diviser par deux la densité électronique totale selon le plan milieu de la liaison A-B en attribuant chaque partie de cette densité aux atomes A et B. Par la suite, la charge de Mulliken sur l'atome A(B) est obtenue en soustrayant la partie de la densité électronique attribuée à cet atome de la charge de son noyau (numéro atomique). Le défaut majeur du modèle de Mulliken est qu'il ne prend pas en compte la différence d'électronégativité entre les atomes, ce qui fait que dans plusieurs cas, des valeurs irréelles des charges peuvent être obtenues sur les atomes. Ainsi, des méthodes de partitionnement plus élaborées doivent être mises au point pour mieux décrire la distribution de charges statiques.

Le modèle d'Hirshfeld[239] considère un système fictif d'atomes isolés équivalent au système réel, où la densité électronique totale de ce système fictif est partitionnée en utilisant les densités électroniques atomiques (qui sont généralement de symétrie sphérique) centrées sur les noyaux de ses atomes. L'étape suivante consiste à distribuer la densité électronique totale du système réel de façon à ce que la contribution à cette densité sur un point donné de son espace soit équivalente à la partie de la densité attribuée au même point de l'espace du système fictif. Par la suite, la charge d'Hirshfeld est calculée en soustrayant la partie de la densité totale ainsi obtenue pour un atome du système réel de la charge de son noyau. Le modèle d'Hirshfeld, au contraire du modèle de Mulliken, prend en compte le fait que les atomes ont une certaine taille qui les caractérise (les densités électroniques atomiques dépendent des types des atomes du système).

Dans le modèle de Voronoi[240, 241], on considère aussi un système fictif d'atomes isolés équivalent au système réel. L'espace des deux systèmes est par la suite échantillonné sous forme de cellules de Voronoi[242] qui définissent l'espace le plus proche d'un noyau atomique donné par rapport au reste des noyaux atomiques. Par la suite, la charge de Voronoi d'un atome donné est calculée par la différence entre la partie des deux densités électroniques attribuées aux deux cellules de Voronoi contenant cet atome dans le système réel et fictif. Ainsi, on peut voir que le modèle de Voronoi quantifie la déformation de la densité électronique lorsque les liaisons chimiques sont formées, ce qui a qualifié ce modèle du modèle de déformation de la densité de Voronoi (VDD : *Voronoi deformation density*).

Le modèle de Bader, appelé aussi modèle AIM (*atoms in molecules*)[243], utilise la topologie de la densité électronique d'un système pour définir les domaines de densités atomiques. Ceci se fait en localisant les points critiques au niveau des liaisons chimiques

du système. Ces points critiques sont de telle sorte qu'ils présentent un minimum de densité électronique le long de la liaison chimique, et un maximum dans la direction normale à la liaison chimique. Une partie de l'espace du système délimitée par des points critiques donnés constituera le domaine atomique de densité électronique, qui déduit de la charge du noyau va donner la charge de Bader de l'atome se trouvant dans cette partie de l'espace. Le modèle de Bader sera celui utilisé pour modéliser la réponse infrarouge dans cette thèse.

Troisième partie :
Applications de la théorie de la
fonctionnelle de la densité à l'étude
des propriétés structurales
vibrationnelles des nanotubes de
carbone fonctionnalisés

Chapitre 6

Validation des modèles théoriques : Modélisation de la réponse infrarouge des systèmes nanotubes de carbone/oligothiophènes

La modélisation des spectres infrarouges requiert la connaissance du tenseur de charges dynamiques ainsi que de la matrice dynamique du système (chapitre 5). Cependant dans le cas des systèmes hybrides nanotubes de carbone/oligomères de thiophène, le calcul de ces deux quantités ne peut pas se faire suivant les règles de l'art en raison du nombre important d'atomes, ce qui dans le cas de méthodes *ab initio* engendre des temps de calculs très coûteux.

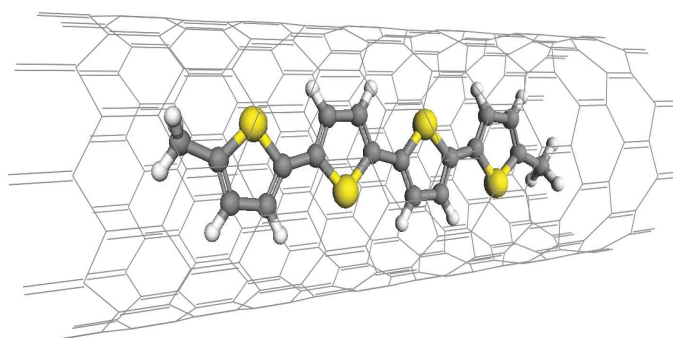


FIGURE 6.1 – Molécule de dimethyl-quaterthiophène encapsulée dans un nanotube (11,0).

Dans ce chapitre, nous allons discuter des différentes alternatives qui se présentent dans le choix du modèle de charges et dans le choix de la méthodologie de calcul de la matrice dynamique de ces systèmes hybrides. Afin d'étayer notre discussion, nous considérerons

un système modèle 4T@NT09 constitué d'un nanotube (11,0) de diamètre $\simeq 0.9$ nm qui contient une molécule de dimethyl-quaterthiophène (figure (6.1)). Ce système hybride possède 344 atomes au total et constitue le plus petit système à étudier dans le cadre de cette thèse.

6.1 Choix du modèle de charge

Dans le cas de la modélisation des spectres infrarouges, la charge qui intervient est la charge dynamique appelée également charge effective ou bien charge de Born. Cette charge peut être calculée par différence finie de la polarisation (méthode des phases de Berry) ou par réponse linéaire (DFPT). La méthode linéaire est habituellement utilisée pour des matériaux ne contenant pas plus d'une centaine d'atomes en raison de la quantité importante de mémoire vive consommée ainsi que d'espace disque. Cette méthode est donc inadaptée dans le cas du système hybride 4T@NT09. La méthode par phase de Berry est moins "gourmande" mais une étude préliminaire montre que le calcul du tenseur de charges effectives d'un seul atome prend environ 3 jours sur 16 cœurs à 2.6 GHz, soit plus de 1000 jours pour le calcul de toutes les charges effectives du 4T@NT09!! Ainsi, le calcul des charges dynamiques est difficilement accessible dans le cas du 4T@NT09 et nous utiliserons un modèle de charges statiques qui est bien plus économique en temps de calcul. Bien que l'usage d'un modèle de charges statiques nous permet d'obtenir des temps de calculs raisonnables, il existe dans la littérature plusieurs modèles, dont les plus connues sont les charges de : Bader[243], Voronoi[240, 241], Hirshfeld[239] et Mulliken[235, 236, 237, 238]. Nous devons faire à présent le choix du modèle à utiliser pour modéliser la réponse infrarouge du 4T@NT09.

La figure (6.2) illustre la comparaison entre le spectre expérimental et les spectres théoriques du 4T@NT09 calculés en utilisant les différents modèles de charges statiques cités ci-dessus. Pour chaque modèle de charges, nous avons utilisé le même modèle dynamique (structure relaxée et matrice dynamique) qui est celui calculé par DFT. La région du spectre entre 1000 et 1300 cm^{-1} est généralement dominée expérimentalement par la bande des défauts des nanotubes. De ce fait, la comparaison avec les spectres calculés ne pourra se faire que de part et d'autre de cette région.

Dans la région 600-1000 cm^{-1} , le spectre expérimental est dominé par une bande intense centrée autour de 786 cm^{-1} , ainsi que par une multistrukture mal définie entre 600 et 700 cm^{-1} . Le spectre calculé en utilisant le modèle de Mulliken et de Voronoi donne seulement une bande ($\sim 745 \text{ cm}^{-1}$) qui est décalée vers les basses fréquences. Le modèle de Hirshfeld donne bien une bande intense vers 786 cm^{-1} mais la multistrukture n'est pas très bien reproduite. Finalement, le modèle de Bader reproduit non seulement la bande intense vers 786 cm^{-1} du spectre expérimental mais également la large multistrukture

entre 600 et 700 cm^{-1} .

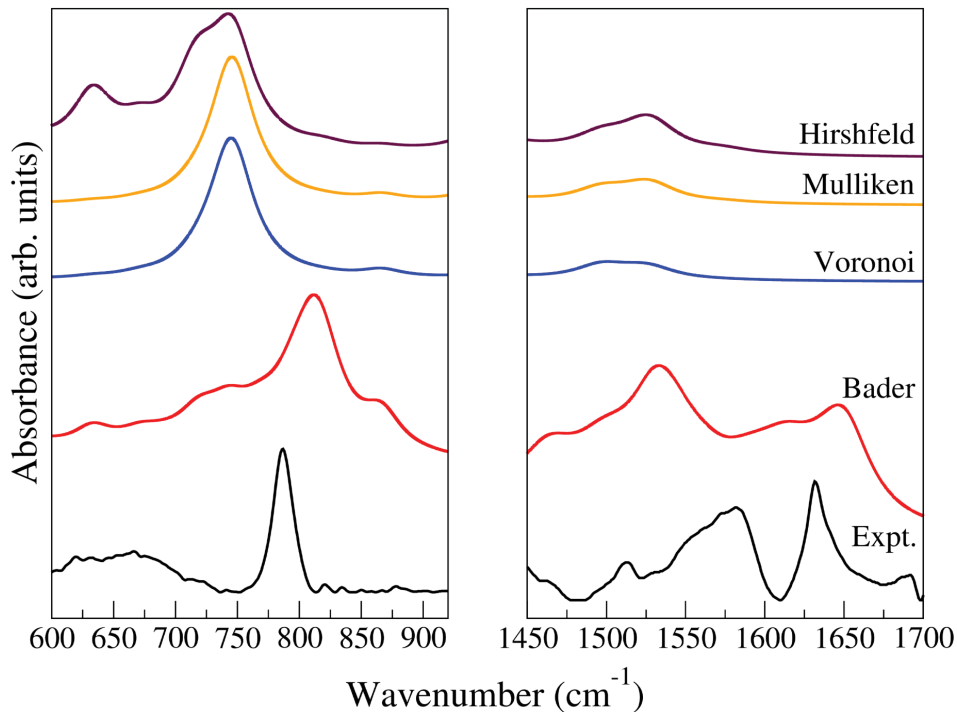


FIGURE 6.2 – Spectres d’absorption infrarouge du 4T@NT09 : Comparaison entre le spectre expérimental après soustraction d’une ligne de base et les spectres calculés en considérant plusieurs modèles de charges statiques. Le modèle dynamique est celui obtenu par DFT.

Dans la région 1450-1650 cm^{-1} , où sont localisés les modes tangentiels des nanotubes de carbone, les modèles de Voronoi, Mulliken et Hirshfeld échouent complètement dans la description de cette région alors que le modèle de Bader est en assez bon accord avec les mesures expérimentales.

En conséquence, la comparaison des spectres infrarouges calculés avec les différents modèles de charge montre que c’est le modèle de Bader qui donne le résultat le plus proche de l’expérience. Ainsi, ce modèle sera celui utilisé pour étudier les spectres infrarouges des systèmes hybrides nanotubes de carbone/oligothiophènes considérés dans cette thèse.

6.2 Choix de la méthode de calcul de la matrice dynamique

La matrice dynamique d’un matériau est une matrice de dimension $3N \times 3N$, où N est le nombre d’atomes de la maille primitive. Les considérations de symétrie du matériau nous

permettent habituellement de diminuer significativement le nombre d'éléments à calculer de cette matrice. Cependant, dans le cas du 4T@NT09, nous n'avons aucun élément de symétrie (excepté l'opération triviale d'identité) et nous devons obligatoirement calculer tous les éléments de sa matrice dynamique, soit 1032^2 éléments. On pourra cependant travailler avec une matrice triangulaire inférieure ou supérieure car la matrice dynamique est hermitienne. Les méthodes *ab initio* pour le calcul d'une telle matrice vont s'avérer très coûteuses en temps de calculs. Une solution qui vient tout de suite à l'esprit est d'utiliser la mécanique moléculaire, beaucoup moins coûteuse en temps de calcul, pour construire la matrice dynamique du 4T@NT09.

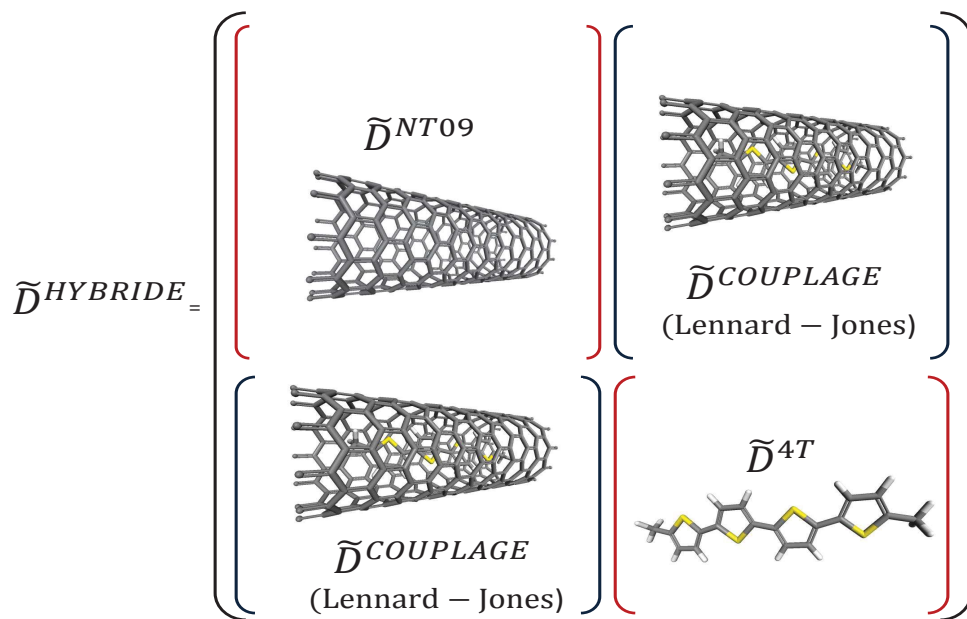


FIGURE 6.3 – Construction de la matrice dynamique totale du système hybride à partir des matrices dynamiques de ses sous-systèmes.

La difficulté principale est alors d'avoir un champ de force correctement paramétré. Malheureusement, il n'existe pas à notre connaissance un tel champ de force qui traite le système nanotube/oligothiophène dans sa globalité. Ainsi, notre stratégie est de construire notre matrice dynamique en séparant le système hybride 4T@NT09 en deux sous-systèmes indépendants, le nanotube (NT09) et le diméthyl-quatertiophène (4T), et de coupler ensuite ces deux sous-systèmes avec un potentiel intermoléculaire empirique adéquat. La figure (6.3) montre alors la manière dont serait construite mathématiquement la matrice dynamique du système hybride 4T@NT09 à partir des matrices dynamiques de chacun de ses sous-systèmes.

6.2.1 Matrice dynamique du nanotube de carbone (potentiel empirique)

Le modèle à 4 voisins (4NNFC) discuté dans la section 1.5.1 du chapitre 1 a été largement utilisé pour modéliser la diffusion inélastique des neutrons, la diffusion Raman et l'absorption infrarouge dans les nanotubes de carbone[80, 105, 244].

Radiale		Tangentielle	
Saito et <i>al.</i> [66]			
$\phi_r^{(1)} = 36.50$	$\phi_{ti}^{(1)} = 24.50$	$\phi_{to}^{(1)} = 9.82$	
$\phi_r^{(2)} = 8.80$	$\phi_{ti}^{(2)} = -3.23$	$\phi_{to}^{(2)} = -0.40$	
$\phi_r^{(3)} = 3.00$	$\phi_{ti}^{(3)} = -5.25$	$\phi_{to}^{(3)} = 0.15$	
$\phi_r^{(4)} = -1.92$	$\phi_{ti}^{(4)} = 2.29$	$\phi_{to}^{(4)} = -0.58$	
Grüneis et <i>al.</i> [69]			
$\phi_r^{(1)} = 40.37$	$\phi_{ti}^{(1)} = 25.18$	$\phi_{to}^{(1)} = 9.40$	
$\phi_r^{(2)} = 2.76$	$\phi_{ti}^{(2)} = 2.22$	$\phi_{to}^{(2)} = -0.08$	
$\phi_r^{(3)} = 0.05$	$\phi_{ti}^{(3)} = -8.99$	$\phi_{to}^{(3)} = -0.06$	
$\phi_r^{(4)} = 1.31$	$\phi_{ti}^{(4)} = 0.22$	$\phi_{to}^{(4)} = -0.63$	
Wirtz et <i>al.</i> [70]			
$\phi_r^{(1)} = 39.87$	$\phi_{ti}^{(1)} = 17.28$	$\phi_{to}^{(1)} = 9.89$	
$\phi_r^{(2)} = 7.29$	$\phi_{ti}^{(2)} = -4.61$	$\phi_{to}^{(2)} = -0.82$	
$\phi_r^{(3)} = -2.64$	$\phi_{ti}^{(3)} = 3.31$	$\phi_{to}^{(3)} = 0.58$	
$\phi_r^{(4)} = 0.10$	$\phi_{ti}^{(4)} = 0.79$	$\phi_{to}^{(4)} = -0.52$	
Zimmermann et <i>al.</i> [71]			
$\phi_r^{(1)} = 41.80$	$\phi_{ti}^{(1)} = 15.20$	$\phi_{to}^{(1)} = 10.20$	
$\phi_r^{(2)} = 7.60$	$\phi_{ti}^{(2)} = -4.35$	$\phi_{to}^{(2)} = -1.08$	
$\phi_r^{(3)} = -0.15$	$\phi_{ti}^{(3)} = 3.39$	$\phi_{to}^{(3)} = 1.00$	
$\phi_r^{(4)} = -0.69$	$\phi_{ti}^{(4)} = -0.19$	$\phi_{to}^{(4)} = -0.55$	

TABLE 6.1 – Composante radiale (indice r) et tangentielles dans le plan (indice ti) et hors du plan (indice to) des tenseurs de constantes de forces ($\times 10^4$ dyn/cm) du modèle 4NNFC.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer les paramètres (ϕ_r , ϕ_{ti} , ϕ_{to}) des constantes de forces du modèle 4NNFC (équation (1.29), chapitre 1) et ainsi plusieurs modèles ont vu le jour. Saito et *al.* ont étalonné ces paramètres sur des données expérimentales de diffusion inélastique des neutrons du graphite[66]. Par la suite, Grüneis et *al.* ont utilisé des données de diffusion Raman obtenues pour du graphite et des nanotubes de carbone pour étalonner ces paramètres. Ceci a été fait afin d'améliorer la description des modes de phonons aux bords de la zone de Brillouin[69]. Wirtz et *al.* ont étalonné les paramètres des constantes de force sur la courbe de dispersion du graphite cal-

culée dans le cadre de la DFPT (*Density Functional Perturbation Theory*) en utilisant la GGA comme méthode d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation[70], alors que Zimmermann et *al.* ont préféré utiliser la courbe de dispersion *ab initio* du graphène[71]. Les paramètres obtenus pour chaque modèle sont donnés dans la table (6.1).

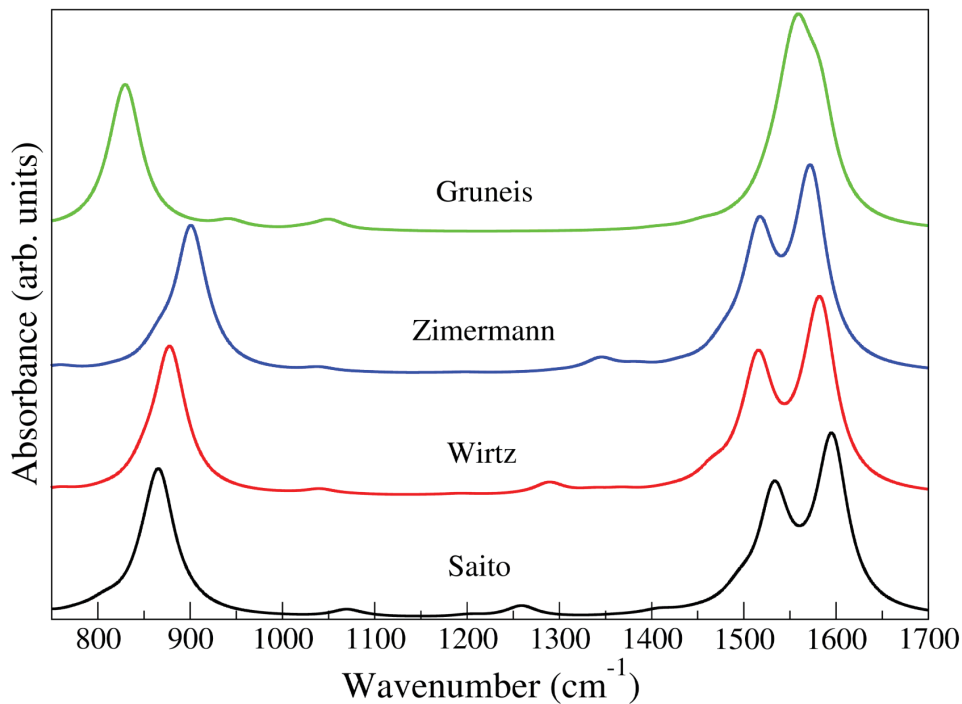


FIGURE 6.4 – Spectres d'absorption infrarouge du nanotube (11,0) calculés selon le modèle de Saito, Grüneis, Wirtz et Zimmermann.

La figure (6.4) montre les spectres infrarouges calculés pour le nanotube (11,0) en utilisant les quatre modèles discutés ci-dessus. On observe que, mis à part pour le modèle de Grüneis, les trois autres modèles donnent des résultats comparables : le mode radial est observé entre 800 et 900 cm^{-1} et le doublet associé aux modes tangentiels est localisé entre 1500 et 1650 cm^{-1} . Afin de différencier ces trois modèles, le calcul du spectre infrarouge du système hybride est à présent nécessaire.

6.2.2 Matrice dynamique du couplage (potentiel empirique)

Plusieurs travaux dans la littérature postulent que l'interaction inter-systèmes dans le cas des systèmes hybrides nanotubes de carbone/oligomères de thiophène est une interaction faible de type Van der Waals[17, 16, 15]. Ainsi, le choix naturel pour calculer la

matrice dynamique de couplage est le potentiel Lennard-Jones :

$$V_{ij}(r) = \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad \text{avec} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (6.1)$$

Les indices i et j représentent les deux atomes entre lesquels l'interaction est calculée alors que les paramètres, ϵ_i et σ_i , représentent respectivement la profondeur du puit de potentiel et le rayon de Van der Waals. Ces paramètres sont donnés dans la table (6.2)[245].

Atome	$\sigma_i(\text{Å})$	$\epsilon_i(\text{kcal/mol})$
H	2.886	0.044
C	3.851	0.105
S	4.035	0.274

TABLE 6.2 – Paramètres de Lennard-Jones pour l'atome d'hydrogène, de carbone et de soufre.

6.2.3 Matrice dynamique de l'oligothiophène (DFT)

D'un point de vue structural, les oligomères de thiophène ne contiennent en général que quelques dizaines d'atomes et ne posent pas de problèmes particuliers pour les méthodes *ab initio*. En particulier, la molécule de dimethyl-quaterthiophène contient 36 atomes, ce qui fait que sa matrice dynamique peut être calculée entièrement par la DFT dans un temps de calcul raisonnable. Généralement, un calcul DFT de la matrice dynamique du dimethyl-quaterthiophène (calcul de minimisation d'énergie + calcul des phonons) peut aboutir entre 1 et 2 jours selon le formalisme sur lequel se base le code DFT utilisé (orbitales localisées, ondes planes, ...). Dans ce cas, la paramétrisation d'un champ de forces pour les oligothiophènes n'est donc pas nécessaire.

6.2.4 Matrice dynamique de l'hybride 4T@NT09 (mélange de potentiels empiriques et DFT)

La matrice dynamique totale du 4T@NT09 est à présent construite. Cependant, sa diagonalisation donne des modes de phonons imaginaires pour les quatre modèles considérés pour le nanotube. Deux explications peuvent être à l'origine de ces instabilités. La première est que le système n'est pas dans son minimum d'énergie. En effet, la relaxation d'une molécule isolée de 4T en DFT donne une molécule non plane alors qu'elle est quasiment plane dans le tube (ce point sera l'objet du chapitre 7). La deuxième explication possible est que le couplage nanotube/oligothiophène n'est pas une interaction faible de type Van der Waals¹. En conséquence, le champ de force empirique du nanotube

1. Le couplage a été calculée en utilisant également le potentiel de Buckingham. Cependant, la diagonalisation de la matrice dynamique totale donne des modes de phonons imaginaires dans ce cas aussi.

devrait être corrigé/modifié par rapport à celui du tube isolé.

A la vue de ces résultats, nous avons jugé qu'il est plus judicieux d'utiliser la DFT comme méthode de calcul des matrices dynamiques des systèmes nanotubes de carbone/oligomères de thiophène même au prix d'un temps de calcul très important qui va avoir un impact direct sur le nombre de systèmes traités. Néanmoins, ceci va garantir une excellente qualité des modèles obtenus, et va permettre d'avoir des résultats de références afin de paramétrer un champ de force dans le futur.

Bien que cette stratégie de construction de la matrice dynamique a échoué dans le cas du 4T@NT09, notons qu'elle a été appliquée avec succès dans le cas des peapods et en particulier pour des molécules de C60[246] et des molécules de C70 encapsulés dans un nanotube (voir annexe B). Le succès de cette stratégie dans le cas de peapods repose peut être sur le fait que la structure des C60 et C70 est assez peu influencée par l'effet de l'encapsulation.

6.3 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons discuté du choix des deux quantités nécessaires à la modélisation des spectres d'absorption infrarouge des systèmes nanotube/oligomères de thiophène, à savoir le modèle de charges et la matrice dynamique. Les modèles de charges considérés étaient ceux de Mulliken, Hirshfeld, Voronoi et Bader. Une confrontation avec les données expérimentales a montré que le profil spectral issu du modèle de Bader était celui qui reproduisait le mieux le spectre expérimental. Sur un autre plan, le nombre important d'atomes posait le problème du temps de calcul qui devenait coûteux pour l'étude de la dynamique des systèmes nanotubes de carbone/oligomères de thiophène en utilisant la DFT. Ainsi, nous avons proposé une méthode s'appuyant sur des modèles empiriques dans le but de pouvoir étudier plusieurs systèmes et plusieurs effets (chiralité, longueur des nanotubes,...). Cependant, le modèle dynamique obtenu n'arrivait pas à bien décrire la dynamique du système modèle 4T@NT09 car nous avons plusieurs instabilités. Ceci nous a poussé à concentrer nos efforts sur l'utilisation de la DFT afin d'avoir des modèles dynamiques robustes qui tiennent compte de toutes les interactions intra- et inter-systèmes, même si le prix à payer est de n'étudier que quelques systèmes modèles.

Chapitre 7

Organisation structurale des systèmes nanotubes de carbone/dimethyl-quaterthiophènes

7.1 Motivations

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, plusieurs travaux théoriques se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont traité des structures des nanotubes de carbone contenant des oligothiophènes (oT@SWNT) comme les terthiophènes ou les quaterthiophènes[17, 16, 22]. Bien que ces travaux discutent de la position optimale d'une molécule confinée dans un nanotube en fonction de son diamètre, ils n'abordent pas l'étude du nombre de molécules encapsulées. Or, ce point est primordial car pour des diamètres importants on s'attendrait à ce que la considération d'une seule molécule ne reflète pas le cas de l'échantillon réel. Notons que l'étude énergétique (par DFT) proposée par Loi et *al.* donne les gammes de diamètres correspondant à l'encapsulation d'une et de deux molécules de polythiophènes[15]. Cependant, la question reste toujours ouverte pour le cas des oligothiophènes. Bien que les calculs de Yamashita et *al.*[23] traitent de la conformation structurale de plusieurs molécules de diméthyl-terthiophène (3T) encapsulées, les résultats de ces calculs restent discutables. En effet, les auteurs montrent que pour un nanotube (10,10) (diamètre de 1.36 nm) l'encapsulation se fait avec quatre molécules de 3T, ce qui semble en contradiction avec le travail cité précédemment de Loi et *al.* qui couple des modélisations avec des résultats expérimentaux et qui indique que seulement deux molécules sont encapsulées pour une gamme de diamètre entre 1.2 et 1.5 nm.

Dans ce contexte, nous avons réalisé une étude combinant à la fois des mesures expérimentales (microscopie électronique et diffusion Raman) et des calculs DFT pour comprendre l'organisation moléculaire des dimethyl-quaterthiophènes (4T) en fonction non seulement du diamètre des nanotubes mais également du nombre de molécules en-

capsulées. Cette étude fait l'objet de l'article suivant intitulé : "*Chromophore Ordering by Confinement into Carbon Nanotubes*", publié dans *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*.

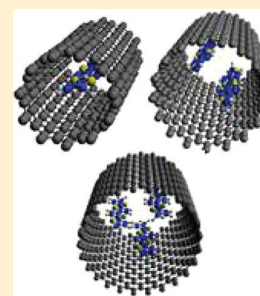
7.2 Article

Chromophore Ordering by Confinement into Carbon Nanotubes

Y. Almadori,^{†,‡} L. Alvarez,^{*,†,‡} R. Le Parc,^{†,‡} R. Aznar,^{†,‡} F. Fossard,[§] A. Loiseau,[§] B. Jousselme,^{||} S. Campidelli,^{||} P. Hermet,[⊥] A. Belhboub,^{†,‡,#} A. Rahmani,[#] T. Saito,[∇] and J.-L. Bantignies^{†,‡}[†]Laboratoire Charles Coulomb UMR 5521, Université Montpellier 2, F-34095 Montpellier, France[‡]Laboratoire Charles Coulomb UMR 5521, CNRS, F-34095 Montpellier, France[§]Laboratoire d'Étude des Microstructures, CNRS-ONERA, 92322 Châtillon, France^{||}CEA-Saclay, IRAMIS, Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), NIMBE, 91191 Gif-sur-Yvette, France[⊥]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France[#]Laboratoire de Physique des Matériaux et Modélisation des Systèmes, Faculté des Sciences (Unité Associée au CNRST-URAC08), Université Moulay Ismail, Boîte Postale 11201, Zitoune, 50000 Meknès, Morocco[∇]Nanotube Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8565, Japan

S Supporting Information

ABSTRACT: We report an experimental study on the confinement of oligothiophene derivatives into single-walled carbon nanotubes over a large range of diameter (from 0.68 to 1.93 nm). We evidence by means of Raman spectroscopy and transmission electron microscopy that the supramolecular organizations of the confined oligothiophenes depend on the nanocontainer size. The Raman radial breathing mode frequency is shown to be monitored by both the number of confined molecules into a nanotube section and the competition between oligothiophene/oligothiophene and oligothiophene/tube wall interactions. We finally propose simple Raman criteria to characterize oligothiophene supramolecular organization at the nanoscale.



■ INTRODUCTION

Single-walled carbon nanotubes (NTs) have a one-dimensional hollow space varying from 0.4 to 2.0 nm and that can encapsulate various molecules.¹ In these nanohybrid systems, the physical properties of the molecules are supposed to be strongly influenced by their confinement in the one-dimensional cavity and by their specific interactions.^{2,3} For example, members of the fullerene family inserted inside nanotubes give rise to π - π interactions that are expected to stabilize the guest–host structures.⁴ Calculations have also suggested that confinement of molecules inside NTs can induce structural phase transitions not seen in the bulk phase.^{5–8}

Functionalization of nanotubes with organic molecules has attracted significant attention owing to the possibility to modulate NTs properties.⁹ These molecules have been envisaged for optoelectronics¹⁰ or electron-transport devices,¹¹ as they display outstanding photophysical properties. Unfortunately, they often suffer from low stability and poor electrical characteristics.¹⁰ Thus, endohedral functionalization is an efficient way to overcome these drawbacks. One advantage of the encapsulation is that the nanotube protects the internal organic molecules from photodegradation and attacks by external reactive species, thereby preventing undesirable alteration of the organic molecules.¹² Recently, several experimental works dealt with the encapsulation of oligothiophene derivatives (σ Th) into NTs (σ Th@NT).^{13–15}

Indeed, these systems are particularly interesting as the π conjugation of the thiophene molecules provides nonlinear optical properties and intrinsic electrical conductivity.^{16–20}

Recent DFT calculations²¹ reported that the electronic states added by the terthiophene molecules inserted into carbon nanotubes would give rise to original optical effects and nonradiative relaxation from excited states. Concerning the structure of the nanohybrid material, Yamashita et al. predict that internal thiophene oligomers prefer to be located near the walls of the armchair nanotubes rather than close to the axis.^{22,23} Furthermore, total energy calculations suggest that the van der Waals interaction between the oligothiophene and the tube is stronger than the intermolecular interaction.¹³ The different theoretical works suggest a correlation between the structural organization of the guest molecules and the size of the tubes. Nevertheless, up to now, no experimental evidence of such a correlation over a wide range of nanotubes diameter has been reported.

In this work, we investigate experimentally the dependence of the structural properties of NTs filled with methyl-

Received: June 11, 2014

Revised: July 21, 2014

Published: July 23, 2014

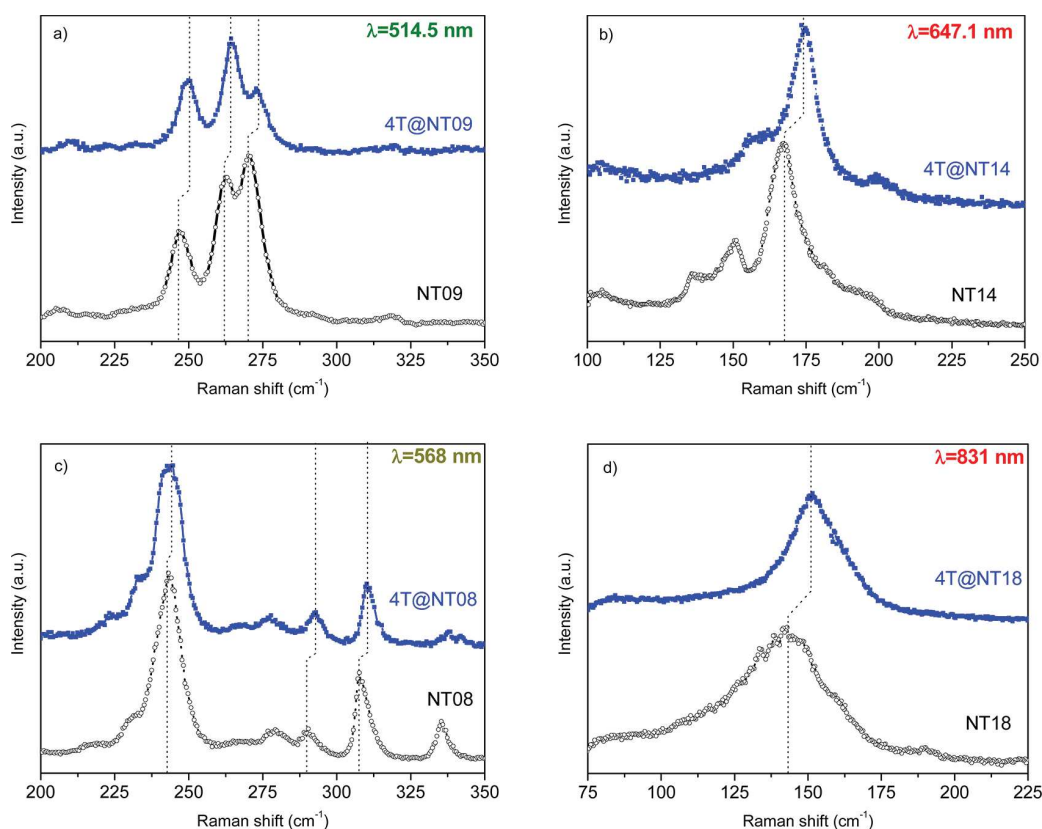


Figure 1. Raman spectra of NT and 4T@NT in the RBM range recorded at different laser excitation wavelengths.

terminated quaterthiophene (4T; see Figure 1 in Supporting Information) as a function of the nanotube diameter. We performed a systematic study of hybrid nanotubes in a diameter range from 0.68 to 1.93 nm using Raman spectroscopy and high-resolution transmission microscopy. We found out that 4T molecules inside nanotubes form different structures depending on the NT diameters. Different critical diameters are identified, controlled by the interactions between guest thiophene molecules and host nanotube and confined 4T–4T interactions.

EXPERIMENTAL SECTION

Sample Preparation. Four sources of nanotubes have been used in this study: commercial electric arc single-walled carbon nanotubes ($1.2 \text{ nm} < d < 1.6 \text{ nm}$), provided by Carbon Solution²⁴ and called NT14 in the following; carbon nanotubes synthesized by the eDIPS method²⁵ ($1.6 \text{ nm} < d < 2 \text{ nm}$) (NT18 in the following); HiPCO carbon nanotubes ($0.6 \text{ nm} < d < 1.2 \text{ nm}$),²⁶ called NT09 in the following; and CoMoCAT carbon nanotubes enriched in (7,6) nanotubes ($0.6 \text{ nm} < d < 1 \text{ nm}$),²⁷ called NT08 in the following. HiPCO, Carbon Solution, and CoMoCAT nanotubes were purified by air oxidation and subsequently treated to remove the catalyst. The eDIPS nanotubes were purified according to the following protocol: 20 mg of raw SWNT material was sonicated in nitric acid (35 vol %) (150 mL) with a sonic bath (160 W max) (100% for 5 min and then 40% for 15 min) and then heated at 100 °C for 5 h. The suspension was then cooled and vacuum-filtered through a PTFE membrane (Sartorius, 0.2 μm). While pursuing vacuum filtration, the thick SWNT layer formed on the filtration membrane (buckypaper) was washed by 200 mL

of deionized water; the pH was monitored during the washing and was about 7 at the end of the process. The nanotubes were redispersed in NaOH (1 M, 100 mL) using the sonic bath (100% for 10 min) and then filtered through a PTFE membrane and washed with 1 M NaOH, deionized water, and then 1 M HCl followed by deionized water until the filtrate was neutral. Finally, the bucky paper was redispersed in hydrogen peroxide (30%) (150 mL) using the sonic bath (100% for 5 min and then 40% for 10 min). The suspension was heated at 100 °C for 1 h, cooled down at room temperature, and then vacuum-filtered through a PTFE membrane. The nanotubes were washed by 200 mL of deionized water and then dried at 50 °C under high vacuum. The overall yield of the purification process was 60% (12 mg).

Encapsulation of 4T into carbon nanotubes was performed using the vapor reaction method previously described.¹⁵ Before the encapsulation treatment, carbon nanotubes were outgassed at 300 °C for 48 h. Then, NTs are mixed with 4T in the weight ratio $w_{\text{NTS}}/w_{\text{4T-CH}_3} = 0.5$ in the glovebox and outgassed under 2×10^{-6} mbar at ambient temperature for 1 h. Then, NTs with 4T were sealed in glass tube at 2×10^{-6} mbar and heated to 250 °C for 72 h. The sublimation step was then performed. The sample was then washed with organic solvent and stored in the oven at 120 °C for 24 h. The hybrid material is named 4T@NT in the following.

Raman Spectroscopy. Micro Raman experiments have been performed on a triple monochromator spectrometer (Jobin Yvon T64000), equipped with a charge-coupled detector, in a backscattering geometry, using the fixed 457.9, 488.0, 514.5, 532, 568.2, and 647.1 nm excitation wavelengths and a Ti:Sapphire tunable source in the near-infrared region.

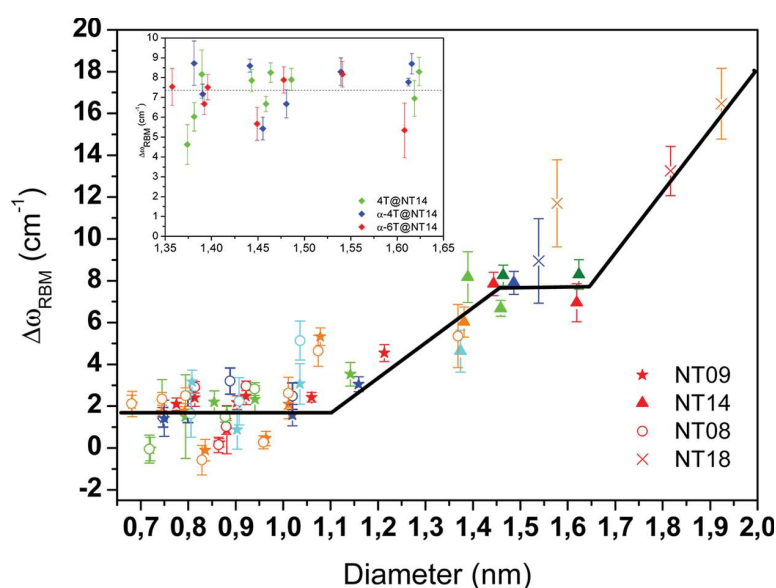


Figure 2. RBM relative up-shifts after encapsulation of 4T molecules inside NT08 (open circles), NT09 (stars), NT14 (triangles), and NT18 (crosses) carbon nanotubes. The colors of the symbols correspond to the laser excitation wavelengths (cyan = 457.9 nm, blue = 488.0 nm, dark green = 532 nm, green = 514.5 nm, red = 647.1 nm, orange = 568.2 nm). The black straight lines are a guide for eyes. Inset: RBM relative up-shifts after encapsulation of oligothiophene molecules (4T, α -4T and α -6T) inside NT14 carbon nanotubes.

The spot size is around a few micrometers in diameter, probing an ensemble of nanotubes.

In order to prevent the heating of the tubes and oligomers, the laser power was adjusted at 100 μW with a spot diameter of about 3 μm using a 50 \times objective. The resolution is about 2 cm^{-1} . At least four spatially separated area of each sample were probed to ensure homogeneity.

HR-TEM. The TEM samples were prepared by dispersing the NTs powders in ethanol. The dispersions were ultrasonicated and subsequently deposited on holey carbon 3 nm copper grids. TEM images were made using two TEMs: a ZEISS Libra 200 MC operating at 200 kV was used to study different sources of nanotubes. A Cs-corrected JEOL ARM200 CC operating at 80 kV was used to quantify precisely the encapsulation.

Computational Details. DFT calculations were performed with the SIESTA package²⁸ on a 4T@(11,0). In this model, we use a (11,0) nanotube of 29.82 \AA length (diameter of 8.6 \AA) with periodic conditions along its axis. The vacuum size was of 11 \AA in the two other directions to avoid interactions between adjacent tubes. The guest molecule is a quaterthiophene oligomer bounded with methyl groups (4T). The first Brillouin zone was sampled using eight k -points along the nanotube axis. The atomic positions were relaxed at fixed lattice parameters using a conjugate gradient until the maximum residual force on the atoms was smaller than 0.02 eV/ \AA . Exchange-correlation effects were handled within the generalized gradient approximation (GGA) as proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof.²⁹ Core electrons are replaced by nonlocal norm-conserving pseudopotentials.³⁰ The valence electrons were described by localized pseudoatomic orbitals with a double- ζ singly polarized (DZP) basis set.³¹ The cutoff radii for the s and p orbitals were respectively 4.99 and 6.25 au for the carbon atoms and 4.97 and 6.22 au for sulfur atoms, whereas it was 6.05 au for the s orbital of hydrogen atoms. A real space integration was performed on a regular grid corresponding to a plane-wave cutoff around 300 Ry. We also used van der Waals

corrections (DFT-D) between the tube and the guest molecule according to the Grimme approach.³² This approach consists of adding a semiempirical dispersion potential (a simple pairwise force field) to the conventional Kohn–Sham DFT energy.

RESULTS AND DISCUSSION

Raman spectra of carbon nanotubes are very sensitive to charge transfers and/or environmental effects,^{33,34} thus making it possible to investigate very efficiently the interaction between oligothiophene molecules and nanotubes. The G-band undergoes significant modifications after 4T encapsulation associated with a charge transfer, already discussed in ref 15.

Here, we will focus on the low-frequency region located between 80 and 350 cm^{-1} , where the radial breathing modes (RBM) related to the tube diameters are observed. The relationship between the frequency ω and the tube diameter d is usually given by the following equation: ω (cm^{-1}) = A/d (nm) + B , where A and B are two constants.^{33–43} The following relationship $d = 217.8/(\omega_{\text{RBM}} - 15.7)$ from ref 40 is used in this work to determine the carbon nanotube diameters.

Figure 1 displays the Raman spectra in the RBM frequency range at different laser excitation wavelengths for empty nanotubes (open circles) and 4T@NT samples (full squares). The diameter distribution is strongly dependent on the nanotube source. The modes clearly exhibit a frequency upshift after encapsulation for different laser excitation energies. The relative up-shifts [$\Delta\omega_{\text{RBM}} = \omega_{\text{RBM}}(4\text{T@NT}) - \omega_{\text{RBM}}(\text{NT})$] for all the nanotubes investigated are plotted on Figure 2 as a function of the NT diameter and the different excitation wavelengths. The behavior is clearly nonmonotonic and displays a complex dependence with the nanotube diameter over the whole range.

For small diameter NT, typically between 0.68 and 1.1 nm, the relative up-shifts are almost constant. This trend is well characterized by a plateau around a value of 2 cm^{-1} for $\Delta\omega_{\text{RBM}}$. A linear behavior is observed for diameters between 1.1 and 1.4 nm. Another plateau can be also considered between 1.4 and

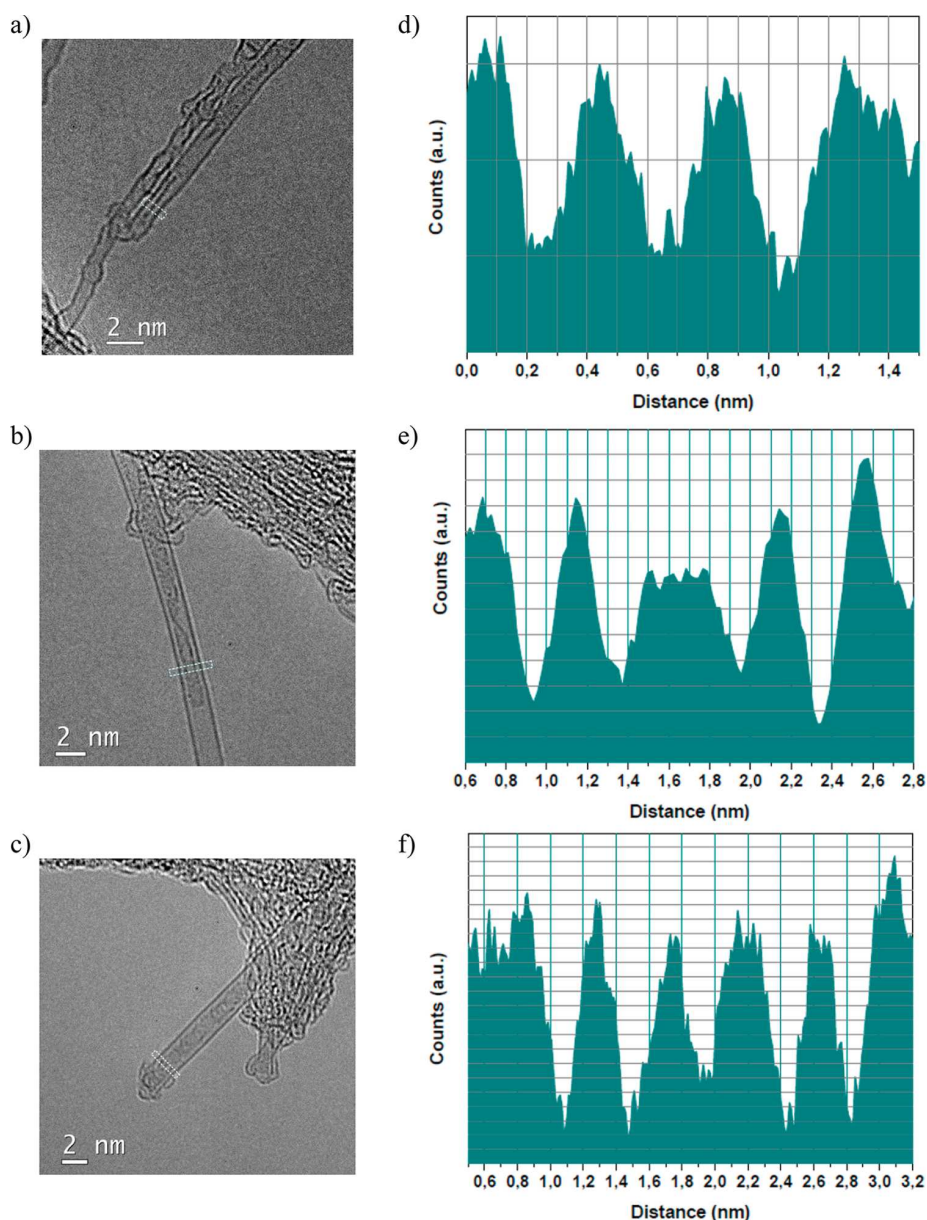


Figure 3. (a–c) HRTEM micrograph of carbon nanotubes with different diameters filled with 4T molecules. (d–f) Contrast profiles (along the rectangle) of the left carbon nanotubes.

1.65 nm, suggesting that the RBM shifts are independent of the NT diameter in this range. To confirm this assumption, a detailed study of the RBM frequency shifts in this diameter range for the encapsulation into NT14 carbon nanotubes of other kinds of oligothiophenes [quaterthiophene (α -4T), sexithiophene (α -6T), and dimethylquaterthiophene (4T)] is displayed in the inset of Figure 2. Those data indicate that the relative RBM upshift upon encapsulation is rather constant around a value of 7.5 cm^{-1} in this diameter range, whatever the nature of the confined molecules. Finally, for diameter larger than 1.6 nm, the behavior is shown to be linear, despite the low number of experimental points.

The RBM behaviors can be associated with the amount of molecules confined into a nanotube section and their supramolecular organization, as suggested by experimental

work on water encapsulation⁴⁴ and theoretical studies on sexithiophene into nanotubes.¹³

To study the structural organization of the nanohybrid systems, we performed HRTEM measurements on 4T@NT. Figure 3 displays some representative HRTEM micrographs of carbon nanotubes with different diameters filled with 4T (left) and their corresponding contrast profiles (right). Concerning the smallest carbon nanotubes (Figure 3a), we can distinguish three minima in the contrast profile of Figure 3d. The minima on the sides correspond to the carbon nanotube walls. The minimum in between is reasonably associated with a 4T molecule confined inside the carbon nanotube. The observed configuration is one isolated chain inserted in the carbon nanotube and centered along the nanotube main axis. For the nanotube with a diameter of 1.4 nm (Figure 3d), two minima are located in between the NT walls (Figure 3e). Thus, the

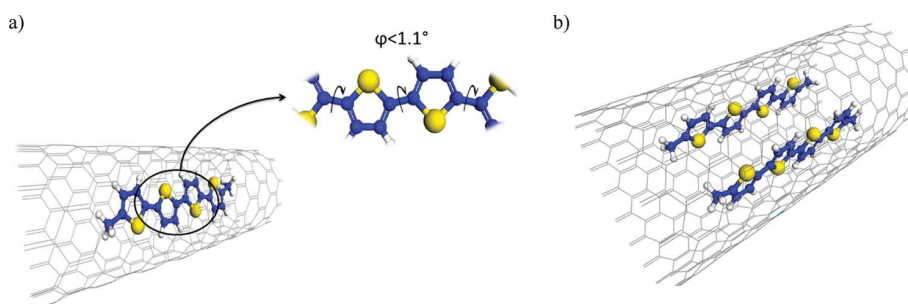


Figure 4. Optimized 4T@NT structures for a (11,0) tube (a) and a (17,0) tube (b).

configuration in this case consists of two molecular chains inserted in the same nanotube section.

For the largest carbon nanotube (Figure 3c), one can observe three minima in between the nanotube walls (Figure 3f), showing that a third chain is inserted. Thus, to explain the RBM shifts as a function of the nanotube diameter, we propose the model described below. For a diameter between 0.68 and 1.1 nm, only one single molecule fits in the tube. Indeed, the oligothiophene width was around 0.48 nm for an isolated molecule in its most stable structure, when adjacent rings are nonparallel to one another thanks to a rotation around the connecting bond. Furthermore, the van der Waals distance to the tube wall is roughly 0.32 nm,¹³ so that a 1.1 nm diameter tube can accommodate only one molecule ($0.48 + 2 \times 0.32 = 1.12$ nm). Below 1.1 nm, we assume that the oligothiophene size is strongly reduced under nanoconfinement by aligning all the thiophene rings to form a nearly planar structure. This hypothesis is supported by our calculations. Indeed, after relaxation, the 4T molecule inside a (11,0) nanotube displays dihedral angles between thiophene rings smaller than 1.1° , and its distance to the nanotubes wall is 4 Å (Figure 4a). Therefore, a planar molecule can incorporate nanotubes with diameter down to 0.68 nm, as experimentally observed. Our calculations also predict that 4T molecules cannot enter a (8,0) nanotube (diameter $d = 0.63$ nm) as no stable configuration is found out. Therefore, the critical NT diameter for 4T encapsulation is around 0.65 nm.

For nanotube diameters between 1.10 and 1.45 nm, a second chain is inserted (Figure 4b). DFT calculations for 4T confined into a (17,0) nanotube (diameter = 1.35 nm) give the following structural parameters: the distance between the two molecules is 6.5 Å, whereas the distance between the molecules and the tube wall is 3.4 Å, close to the intersheet distance in graphite (Figure 4b).

Around 1.1 nm, the molecules are very close to each other and strongly interact, leading to a slight upshift. When the NT diameter increases, the molecules get further and further away, interacting more and more with the NT wall, giving rise to the linear behavior observed on Figure 2. This assumption is consistent with theoretical works, since the molecules are calculated to be more and more distant as the nanotube diameter increases as a consequence of a higher affinity of the molecule with the nanotube walls.^{10,13,45–48} Between 1.40 and 1.65 nm, the NT diameter is large enough to accommodate only two molecules close to the wall. Beyond 1.65 nm, the insertion of a third molecule is possible and the distance to the nanotube wall decreases when the tube diameter increases.

The RBM shifts induced by noncovalent endohedral functionalization of nanotubes with different species can have

different origins, such as dispersive interactions, charge transfer, and mechanical strain. For fullerene molecules (C_{60} , C_{70} , C_{76} , ...), the dispersive interactions (van der Waals), generally lead to a small down-shift (2 or 3 cm^{-1}) according to the work of Britz and Khlobystov⁴⁹ and references therein. However, the shift direction could depend on the nanotube diameter, as reported by Okada⁵⁰ and Joung et al.⁵¹ Indeed, encapsulation into large diameter tubes (above 1.37 nm) leads to a down-shift due to an electronic hybridization between NT and C_{60} , whereas insertion into smaller diameter tubes leads to a small upshift caused by a steric hindrance. Charge transfer (positive or negative) onto individual metallic nanotubes has been shown to induce a small RBM upshift of about 2 cm^{-1} due to a renormalization effect, as observed for the Raman G-band.⁵² This behavior is observed when electron acceptor molecules are encapsulated into bundles of semiconducting or metallic tubes.⁴⁹ In contrast, insertion of electron donor species such as alkali metals gives rise to a small down-shift for lithium,⁵³ no shift for rubidium,⁵⁴ and a slight upshift for cesium.⁵⁵ As the 4T molecule is an electron donor, the physical interactions with the nanotubes are probably dispersive and combined to a slight charge transfer (as evidenced in ref 15.). It is worth mentioning that the RBM shifts are at most -3 cm^{-1} for dispersive interactions^{49–51} and $+2$ cm^{-1} for charge transfer.^{52,55} Thus, for 4T confined into NT, one can reasonably expect RBM shifts in this wavenumber range or close to zero if both interactions cancel each other. However, Figure 2 displays RBM shifts that reach $+8$ cm^{-1} at the second plateau and up to $+17$ cm^{-1} for the largest diameter tube. Then, the behavior of the RBM shifts over the large diameter range cannot be simply understood as a superposition of dispersive interactions and charge transfer. Kataura et al. interpreted the RBM behavior of nanotubes (shifts of about $+5$ cm^{-1} and intensity reduction) after Zn-diphenylporphyrin encapsulation (good electron donor⁴⁹) as a nanotube deformation due to the large size of the molecule (1 nm).⁵⁶ We therefore believe that the 4T molecules induce a mechanical strain on the nanotubes whose energy depends on the amount of molecules confined and on the closeness between the 4T and the NT. This closeness depends on the NT diameter, as suggested by our DFT calculations.

Thus, according to our Raman investigations, the magnitude of the RBM up-shifts as a function of the nanotube diameter is governed by two different parameters: the number of confined molecules lying in a nanotube section and the physical interaction taking place either between the molecules themselves or between the molecules and the nanotubes walls.

CONCLUSION

In summary, combined Raman and HRTEM measurements allow one to determine the supramolecular organization of 4T confined into single-walled carbon nanotubes. We evidence different critical nanotube diameters. Below 1.1 nm, only one molecule is encapsulated. Between 1.1 and 1.6 nm, two oligothiophenes are confined. Above 1.6 nm, three molecules are inserted. The Raman radial breathing mode frequency displays a nonmonotonic behavior with the NT diameter. It turns out to be monitored by both the number of confined molecules into a nanotube section and the competition between oligothiophene/oligothiophene and oligothiophene/tube walls interactions. Our results allow establishing simple Raman criteria to characterize oligothiophenes supramolecular organization at the nanoscale by investigating carefully the magnitude of the RBM up-shifts.

To go further in our investigations, nanotubes with specific diameters are required. For instance, diameters around 1.3 nm would allow one to obtain more experimental points in the linear regime. Diameters larger than 2 nm would allow the third plateau to be reached, which should correspond to three molecular chains interacting with the nanotubes walls without any interaction between the molecules themselves.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Structure of 4T, X-ray diffraction patterns of NT14 and 4T@NT14, and Raman spectra of 2T, 4T, 6T, and 4T@NT14. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Laurent.Alvarez@univ-montp2.fr. Phone: +0 33 467 143 541. Fax: 0 33 467 144 637.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors wish to thank the METSA research foundation for giving access to the Cs-corrected TEM of MPQ-Paris Diderot laboratory.

REFERENCES

- (1) Khlobystov, A. N.; Britz, D. A.; Briggs, G. A. D. Molecules in Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901–909.
- (2) Hornbaker, D. J.; Kahng, S. J.; Misra, S.; Smith, B. W.; Johnson, A. T.; Mele, E. J.; Luzzi, D. E.; Yazdani, A. Mapping the One-Dimensional Electronic States of Nanotube Peapod Structures. *Science* **2002**, *295*, 828–831.
- (3) Campestrini, S.; Corvaja, C.; De Nardi, M.; Ducati, C.; Franco, L.; Maggini, M.; Meneghetti, M.; Menna, E.; Ruaro, G. Investigation of the Inner Environment of Carbon Nanotubes with a Fullerene–Nitroxide Probe. *Small* **2008**, *4*, 350–356.
- (4) Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. Encapsulated C₆₀ in Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *396*, 323–324.
- (5) Hummer, G.; Rasaiah, J. C.; Noworyta, J. P. Water Conduction through the Hydrophobic Channel of a Carbon Nanotube. *Nature* **2001**, *414*, 188–190.
- (6) Kim, G.; Kim, Y.; Ihm, J. Encapsulation and Polymerization of Acetylene Molecules inside a Carbon Nanotube. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 279–282.
- (7) Guan, L.; Suenaga, K.; Shi, Z.; Gu, Z.; Iijima, S. Polymorphic Structures of Iodine and Their Phase Transition in Confined Nanospace. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1532–1535.
- (8) Chorro, M.; Kane, G.; Alvarez, L.; Cambedouzou, J.; Paineau, E.; Rossberg, A.; Kociak, M.; Aznar, R.; Pascarelli, S.; Launois, P.; et al. 1D-Confinement of Polyiodides inside Single-Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2013**, *52*, 100–108.
- (9) Balasubramanian, K.; Burghard, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small* **2005**, *1*, 180–192.
- (10) Yanagi, K.; Iakoubovskii, K.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Maniwa, Y.; Miyata, Y.; Kataura, H. Light-Harvesting Function of Beta-Carotene inside Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155420.
- (11) Shimada, T.; Okazaki, T.; Taniguchi, R.; Sugai, T.; Shinohara, H.; Suenaga, K.; Ohno, Y.; Mizuno, S.; Kishimoto, S.; Mizutani, T. Ambipolar Field-Effect Transistor Behavior of Gd@C-82 Metallofullerene Peapods. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4067–4069.
- (12) Yanagi, K.; Miyata, Y.; Kataura, H. Highly Stabilized Beta-Carotene in Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 437–441.
- (13) Loi, M. A.; Gao, J.; Cordella, F.; Blondeau, P.; Menna, E.; Bartova, B.; Hebert, C.; Lazar, S.; Botton, G. A.; Milko, M.; et al. Encapsulation of Conjugated Oligomers in Single-Walled Carbon Nanotubes: Towards Nanohybrids for Photonic Devices. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1635–1639.
- (14) Kalbac, M.; Kavan, L.; Gorantla, S.; Gemming, T.; Dunsch, L. Sexithiophene Encapsulated in a Single-Walled Carbon Nanotube: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study of a Peapod Structure. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 11753–11759.
- (15) Alvarez, L.; Almadori, Y.; Arenal, R.; Babaa, R.; Michel, T.; Le Parc, R.; Bantignies, J. L.; Joussemme, B.; Palacin, S.; Hermet, P.; et al. Charge Transfer Evidence between Carbon Nanotubes and Encapsulated Conjugated Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11898–11905.
- (16) Brédas, J. L.; Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309–315.
- (17) Swager, T. M. The Molecular Wire Approach to Sensory Signal Amplification. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207.
- (18) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537–2574.
- (19) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. J. Conjugated Polymers and Aromaticity. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448–3481.
- (20) Chen, Z. F.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V. Nucleus-Independent Chemical Shifts as an Aromaticity Criterion. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- (21) Orellana, W.; Vasquez, S. O. Endohedral Terthiophene in Zigzag Carbon Nanotubes: Density Functional Calculations. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 125419.
- (22) Yamashita, H.; Yumura, T. The Role of Weak Bonding in Determining the Structure of Thiophene Oligomers inside Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9681–9690.
- (23) Yumura, T.; Yamashita, H. Modulating the Electronic Properties of Multimeric Thiophene Oligomers by Utilizing Carbon Nanotube Confinement. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5510–5522.
- (24) Carbon Solution Inc., <http://www.carbonsolution.com>.
- (25) Saito, T.; Ohshima, S.; Okazaki, T.; Ohmori, S.; Yumura, M.; Iijima, S. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6153–6157.
- (26) Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. Gas-Phase Catalytic Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Carbon Monoxide. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91–97.
- (27) <http://www.sigmaaldrich.com>.
- (28) Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Density-Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453–461.
- (29) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (30) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.

- (31) Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. Linear-Scaling Ab-Initio Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809–817.
- (32) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (33) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 47–99.
- (34) Thomsen, C.; Reich, S.; Maultzsch, J. Resonant Raman Spectroscopy of Nanotubes. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2337–2359.
- (35) Araujo, P. T.; Pesce, P. B. C.; Dresselhaus, M. S.; Sato, K.; Saito, R.; Jorio, A. Resonance Raman Spectroscopy of the Radial Breathing Modes in Carbon Nanotubes. *Physica E* **2010**, *42*, 1251–1261.
- (36) Machon, M.; Reich, S.; Telg, H.; Maultzsch, J.; Ordejon, P.; Thomsen, C. Strength of Radial Breathing Mode in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035416.
- (37) Strano, M. S.; Doorn, S. K.; Haroz, E. H.; Kittrell, C.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. Assignment of (N, M) Raman and Optical Features of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1091–1096.
- (38) Telg, H.; Maultzsch, J.; Reich, S.; Hennrich, F.; Thomsen, C. Chirality Distribution and Transition Energies of Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 177401.
- (39) Jorio, A.; Fantini, C.; Pimenta, M. A.; Capaz, R. B.; Samsonidze, G. G.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Jiang, J.; Kobayashi, N.; Gruneis, A.; et al. Resonance Raman Spectroscopy (N,M)-Dependent Effects in Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 075401.
- (40) Araujo, P. T.; Doorn, S. K.; Kilina, S.; Tretiak, S.; Einarsson, E.; Maruyama, S.; Chacham, H.; Pimenta, M. A.; Jorio, A. Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 067401.
- (41) Sauvajol, J. L.; Anglaret, E.; Rols, S.; Alvarez, L. Phonons in Single Wall Carbon Nanotube Bundles. *Carbon* **2002**, *40*, 1697–1714.
- (42) Rao, A. M.; Chen, J.; Richter, E.; Schlecht, U.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C.; Venkateswaran, U. D.; Kwon, Y. K.; Tomanek, D. Effect of van der Waals Interactions on the Raman Modes in Single Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3895–3898.
- (43) Alvarez, L.; Righi, A.; Rols, S.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L. Excitation Energy Dependence of the Raman Spectrum of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 441–447.
- (44) Cambré, S.; Schoeters, B.; Luyckx, S.; Goovaerts, E.; Wenseleers, W. Experimental Observation of Single-File Water Filling of Thin Single-Wall Carbon Nanotubes Down to Chiral Index (5,3). *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 207401.
- (45) Yanagi, K.; Iakoubovskii, K.; Matsui, H.; Matsuzaki, H.; Okamoto, H.; Miyata, Y.; Maniwa, Y.; Kazaoui, S.; Minami, N.; Kataura, H. Photosensitive Function of Encapsulated Dye in Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4992–4997.
- (46) Gao, J.; Blondeau, P.; Salice, P.; Menna, E.; Bartova, B.; Hebert, C.; Leschner, J.; Kaiser, U.; Milko, M.; Ambrosch-Draxl, C.; et al. Electronic Interactions between “Pea” and “Pod”: The Case of Oligothiophenes Encapsulated in Carbon Nanotubes. *Small* **2011**, *7*, 1807–1815.
- (47) Kuwahara, R.; Kudo, Y.; Morisato, T.; Ohno, K. Encapsulation of Carbon Chain Molecules; in Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5147–5156.
- (48) McIntosh, G. C.; Tománek, D.; Park, Y. W. Energetics and Electronic Structure of a Polyacetylene Chain Contained in a Carbon Nanotube. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125419.
- (49) Britz, D. A.; Khlbystov, A. N. Noncovalent Interactions of Molecules with Single Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637–659.
- (50) Okada, S. Radial-Breathing Mode Frequencies for Nanotubes Encapsulating Fullerenes. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *438*, 59–62.
- (51) Joung, S.-K.; Okazaki, T.; Kishi, N.; Okada, S.; Bandow, S.; Iijima, S. Effect of Fullerene Encapsulation on Radial Vibrational Breathing-Mode Frequencies of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 027403.
- (52) Farhat, H.; Sasaki, K.; Kalbac, M.; Hofmann, M.; Saito, R.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. Softening of the Radial Breathing Mode in Metallic Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126804.
- (53) Bendiab, N.; Anglaret, E.; Bantignies, J. L.; Zahab, A.; Sauvajol, J. L.; Petit, P.; Mathis, C.; Lefrant, S. Stoichiometry Dependence of the Raman Spectrum of Alkali-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 245424.
- (54) Bendiab, N.; Spina, L.; Zahab, A.; Poncharal, P.; Marlière, C.; Bantignies, J. L.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L. Combined in Situ Conductivity and Raman Studies of Rubidium Doping of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 153407.
- (55) Chen, G.; Furtado, C. A.; Bandow, S.; Iijima, S.; Eklund, P. C. Anomalous Contraction of the C–C Bond Length in Semiconducting Carbon Nanotubes Observed During Cs Doping. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 045408.
- (56) Kataura, H.; Maniwa, Y.; Abe, M.; Fujiwara, A.; Kodama, T.; Kikuchi, K.; Imahori, H.; Misaki, Y.; Suzuki, S.; Achiba, Y. Optical Properties of Fullerene and Non-Fullerene Peapods. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2002**, *74*, 349–354.

7.3 Conclusion

Le couplage des techniques expérimentales avec les calculs de minimisation d'énergie a montré que, dans le cas de nanotubes de diamètre ~ 0.9 nm, une seule molécule de 4T peut être encapsulée. Dans le cas des nanotubes de diamètre ~ 1.4 nm l'encapsulation peut se faire avec deux molécules. Les calculs ont aussi montré que le diamètre limite d'encapsulation doit être supérieur à 0.63 nm sinon le système devient instable (distorsion importante de la structure du nanotube). Ce résultat est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui ont précisé que le diamètre limite d'encapsulation est aux alentours de 0.68 nm. Du point de vue organisationnel, les calculs ont montré que pour les nanotubes de diamètre ~ 0.9 nm, la molécule de 4T reste au centre avec une distance nanotube-molécule de 0.4 nm. Pour les nanotubes de diamètre ~ 1.4 nm, les deux molécules préfèrent se coller aux parois avec une distance nanotube-molécule de 0.35 nm alors que la distance intermoléculaire est de 0.65 nm. Ceci montre qu'à priori les molécules de 4T préfèrent interagir avec le nanotube plutôt qu'entre elles. L'autre point important qui a été montré à partir des calculs de minimisation d'énergie concerne l'influence de l'encapsulation sur la structure des molécules de 4T. En effet, ces molécules qui présentent des angles de torsion entre les cycles pouvant atteindre 9° en phase gazeuse deviennent planes lorsqu'elles sont à l'intérieur des nanotubes. Pour les nanotubes de diamètre ~ 0.9 nm, les angles de torsion inter-cycles sont inférieurs à 1.1° . Pour les nanotubes de diamètre ~ 1.4 nm, ils varient entre 2 et 3° . Ceci montre que l'effet de l'interaction nanotube/4T, qu'on peut qualifier d'effet de "confinement", est d'autant plus important que le diamètre des nanotubes diminue.

A présent que les structures optimales des systèmes 4T@SWNT sont déterminées, on peut étudier leurs propriétés vibrationnelles par le biais de techniques spectroscopiques comme l'absorption infrarouge. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 8

Profil vibrationnel des systèmes nanotubes/oligothiophènes : Etude spectroscopique infrarouge

8.1 Motivations

La compréhension des mécanismes d'interactions au sein des systèmes hybrides nanotubes/oligothiophènes constitue une étape importante pour la modulation de leurs propriétés physiques. Dans ce contexte, les techniques spectroscopiques sont des outils de choix pour sonder les propriétés vibrationnelles de ces systèmes. Expérimentalement, plusieurs travaux se sont intéressés à la caractérisation des systèmes nanotubes/oligothiophènes, en utilisant principalement la diffusion Raman Résonnante[12, 14, 15]. Si la faisabilité d'encapsulation n'est plus un point qui fait polémique, la nature des interactions entre le nanotube et l'oligothiophène est une question encore largement ouverte. Par exemple, la possibilité d'un éventuel transfert de charges reste toujours un point à clarifier. Pour répondre à ces questions, une approche de modélisation du profil vibrationnel confrontée aux signatures expérimentales est prometteuse, sachant que la plupart des travaux théoriques se sont surtout intéressés aux calculs des densités d'états et des structures de bandes électroniques des systèmes nanotubes/oligothiophènes (voir chapitre 2).

Dans ce chapitre, nous allons proposer une étude combinant des mesures expérimentales et des modélisations, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, de la réponse infrarouge de ces systèmes. Le choix de l'absorption infrarouge comme technique de caractérisation, par rapport à la diffusion Raman, a été privilégié car la prise en compte de l'effet de résonance dans la modélisation de la réponse Raman induit des temps de calcul colossaux, et son application est quasiment impossible pour des systèmes de taille équivalente à celle des nanotubes/oligothiophènes. En effet, comme nous allons

le voir dans ce chapitre, la bonne reproduction des intensités relatives des bandes de vibration est indispensable à la compréhension de la physique de ces systèmes, ce qui fait que le modèle du Raman non résonnant n'est pas approprié à ce cas. Ce problème ne se posant pas dans le cas de l'absorption infrarouge, l'influence de la fonctionnalisation peut être étudiée pour les nanotubes comme pour les oligothiophènes.

Remarque : Les avantages cités ci-dessus font de la spectroscopie infrarouge une technique performante pour sonder la dynamique des systèmes nanotubes/oligothiophènes. Cependant, ces systèmes restent de nature monoatomique puisqu'ils sont majoritairement constitués de carbone. Ceci induit une variation des moments dipolaires dynamiques négligeable et par la suite une activité infrarouge faible. Ainsi, sur le plan expérimental, les spectres nécessitent des traitements spécifiques permettant de détecter les modes de vibration pour une meilleure comparaison avec les calculs théoriques. Pour cela, des corrections de ligne de base sont appliquées aux spectres expérimentaux discutés dans l'article ci-dessous. Les spectres bruts sont rapportés dans les *Supplementary informations* données dans l'annexe C.

8.2 Article

Les résultats obtenus dans le cadre de la modélisation des spectres d'absorption infrarouge des systèmes nanotubes de carbone/oligothiophènes sont détaillés dans l'article ci-après qui est en cours de finalisation.

Enhancing the Infrared Activity of Carbon Nanotubes From Oligo-quaterthiophenes Interaction

A. Belhboub,^{†,‡} P. Hermet,[¶] L. Alvarez,[†] R. Le Parc,[†] A. C. Lopes Selvati,[†] B.
Jousselme,[§] A. Rahmani,[‡] and J-L. Bantignies^{*,†}

*Laboratoire Charles Coulomb UMR 5521, Université de Montpellier, CNRS, F-34095
Montpellier, France, Laboratoire d'Etude des Matériaux Avancés et Applications (LEM2A),
Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences, BP 11201, Zitoune, 50000 Meknès,
Morocco, Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS, Université de
Montpellier, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France, and CEA-Saclay, IRAMIS,
NIMBE (UMR 3685), Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences
(LICSEN), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

E-mail: Jean-Louis.Bantignies@univ-montp2.fr

Abstract

Middle infrared absorption spectroscopy comes from dynamic dipolar momentum to acquire vibrational fingerprints of molecules, thus making it a powerful tool for chemical

*To whom correspondence should be addressed

[†]Laboratoire Charles Coulomb UMR 5521, Université de Montpellier, CNRS, F-34095 Montpellier, France

[‡]Laboratoire d'Etude des Matériaux Avancés et Applications (LEM2A), Université Moulay Ismaïl, Faculté des Sciences, BP 11201, Zitoune, 50000 Meknès, Morocco

[¶]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

[§]CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE (UMR 3685), Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

analysis in a wide range of media. However, for carbon nanotube, infrared activity is weak because this homonuclear allotrope of carbon does not bear permanent dipoles. Here, we report the discovery of an exaltation of the infrared absorption activity of the nanotubes from dye molecules interaction with single-walled carbon nanotubes. Study performed on methylquaterthiophene confined into the hollow core of single-walled carbon nanotubes and π -stacked at the outer surface of the latter leads to symmetry breaking allowing to probe interactions between both sub-systems. As a consequence, the nature of these interactions is discussed taking into account the tube diameter. This new phenomenon opens a new route to detect weak vibrations thanks to confinement effect.

I. Introduction

The mid-infrared (MIR) spectroscopy of carbon nanotubes (SWCNT) has been overlooked in the past. Yet, a number of optical phonons are dipolar active, and yield surprisingly rich but weak MIR phonon bands.^{1,2} Previous MIR investigations of carbon nanotubes after chemical doping have shown that the phonon bands exhibit an asymmetric line shape and that their effective cross section is enhanced upon chemical doping.¹

Encapsulating molecules inside SWCNTs (called hybrid nanotubes in the following) is a common strategy to add new functionalities. The one-dimensional nature of SWCNTs internal channels has been exploited to induce molecular order that leads to an enhancement of the non linear response³ and create giant Raman scattering effect.⁴ When encapsulated, single molecule magnets inside the nanotube undergo a large degree of orientational ordering, the magnetic guest molecules influence the electrical resistance of the host nanotubes.⁵

Here we report the discovery of strong dependence of the infrared response of the hybrid nanotube due to confinement effect when methyl-quaterthiophene (4T) are encapsulated inside SWCNTs (4T@NT). Results are compared to experiments performed on nanotubes where 4T are π -stacked at the outer surface (4T- π -NT). Surprisingly, strong infrared band,

assigned to a radial mode of the nanotubes, is exhibited. In pristine nanotubes, this mode is weak. Thanks to the comparison of the experimental spectra with ab initio calculations, we elucidate the origin of the large enhancement of the infrared absorption and demonstrate that interactions between conjugated oligomers and nanotubes can be probed. Influence of the endohedral or external non covalent functionalization is also presented. This large absorption is a new phenomenon specific to non covalent functionalization of nanotubes with oligothiophenes. It suggests a means of developing solar absorbers for energy harvesting, sensitive bandpass filters, resonant detectors. For this study, methyl-quaterthiophene were encapsulated inside SWNTs with diameters of $0.9\pm 0.2\text{nm}$ and $1.4\pm 0.2\text{nm}$.⁶ The encapsulation procedure was reported elsewhere.⁶

II. Experimental section

Mid-infrared spectra are performed in transmittance on a Bruker IFS66V Fourier transform spectrometer working under vacuum. The apparatus is equipped with a KBr beam-splitter and a Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) detector. We used a resolution of 4 cm^{-1} and 512 scans were co-added for each spectrum. Absorbance is obtained as $A = -\log(I/I_0)$ where I is the sample single beam spectrum and I_0 is the reference single beam spectrum. The sample is ground with KBr (0.5 mg/300 mg) and compressed under 8 tons to form isotropic pellets of 13 mm diameter. Baseline is taken between 4000 and 400 cm^{-1} (see Fig. 2 of supplementary informations). A fourth order polynomial is fitted through points selected where no bands are observed, and subtracted from the original data. In the following, the vibrational study focus on the radial vibration region of the tubes ($600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) as high frequency region is shown to be very influenced by carbonaceous defects.² Spectra of hybrid nanotubes are normalized to the most intense band centered at around 780 cm^{-1} (see Fig. 4 of supplementary informations).

III. Computational details

DFT calculations are performed with the SIESTA package⁷ and the generalized gradient approximation to the exchange correlation functional as proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof.⁸ Core electrons are replaced by nonlocal norm-conserving pseudopotentials.⁹ The valence electrons are described by a double- ζ singly polarized basis set.¹⁰ The localization of the basis is controlled by an energy shift of 50 meV. Real space integration is performed on a regular grid corresponding to a plane-wave cutoff around 300 Ry. Only the Γ -point is taken into account for the one-dimensional Brillouin zone integrations. Van der Waals corrections (DFT-D) between the nanotube and the molecule are considered using a semi-empirical dispersion potential parametrized by Grimme.¹¹

For the two encapsulated systems, 4T@NT09 and 4T@NT14, we respectively considered in our calculations two model systems: the 4T@(11,0) where only one 4T molecule is placed inside the (11,0) nanotube and the 4T@(17,0) where two molecules are placed inside the (17,0) nanotube. For the π -stacked system, we considered the (17,0) nanotube as model of the experimental 4T- π -NT14. We choose these zig-zag nanotubes as model systems because they are semiconducting and their number of atoms is still compatible with DFT calculations in contrast to chiral tubes. We fixed the nanotube length to 29.82 Å and a vacuum size of 11 Å is used to avoid interactions between adjacent tubes. Atomic positions are relaxed using a conjugate gradient until the maximum residual atomic force was smaller than 0.02 eV/Å. Structures and distances after relaxation are displayed in Fig. 1.

The zone-center dynamical matrices are calculated within the harmonic approximation by finite difference of the Hellmann-Feynman forces using an atomic displacement of 0.03 Å. Positive and negative displacements are used to minimize the anharmonic effects. The infrared spectra is calculated as:¹²

$$I = \frac{2\pi^2}{3\Omega_0 n c} \sum_{\alpha} \sum_j \left| \sum_{\kappa} \frac{q_{\kappa}}{\sqrt{M_{\kappa}}} e_j(\kappa, \alpha) \right|^2 \delta(\omega - \omega_j), \quad (1)$$

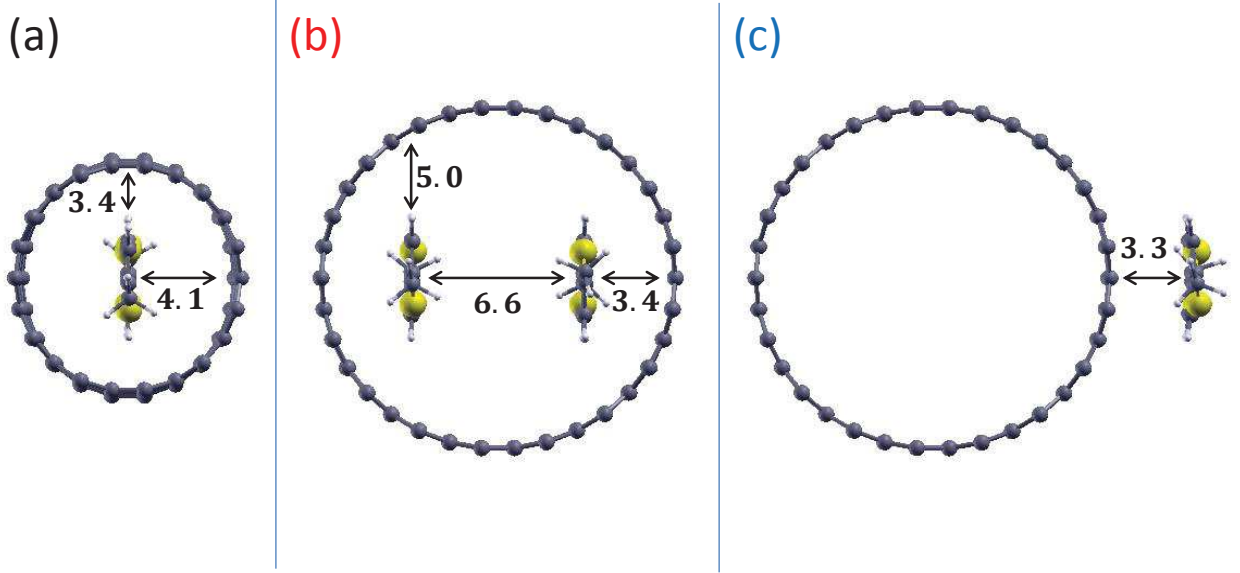


Figure 1: Calculated relaxed structures of 4T@(11,0), 4T@(17,0) and 4T- π -(17,0). The given distances are in Å.

where the sum over κ runs over all atoms of the unit cell with mass M_κ . Ω_0 , n , c and q_κ are the unit cell volume, the refractive index, the velocity of light and the Bader charge, respectively. $\mathbf{e}_j(\kappa)$ and ω_j are the eigenvectors and the frequencies of the j -th normal mode obtained by diagonalization of the dynamical matrix.

IV. Results and discussion

The experimental mid-infrared spectrum of the 4T@NT14, displayed in the region of the radial modes of the tubes (Fig. 2(b)-left), is dominated by two strong bands at 688 and 788 cm^{-1} . Four weak and broad bands are also observed at 668, 719, 743 and 815 cm^{-1} .

Since the oscillator strengths of the nanotube modes are expected to be weak (see Fig. 3 of supplementary informations), all these contributions should come from the 4T molecule. The profile of the 4T spectrum in the liquid phasis is reported in Fig. 2(d). This spectrum indeed shows strong similarities with the one of the 4T@NT14 concerning the number of bands. A simple filiation procedure between the bands of the 4T@NT14 and those of the 4T in the liquid phasis provides the assignment of all the bands except the one at 719 cm^{-1} that has not its counterpart in the 4T spectrum.

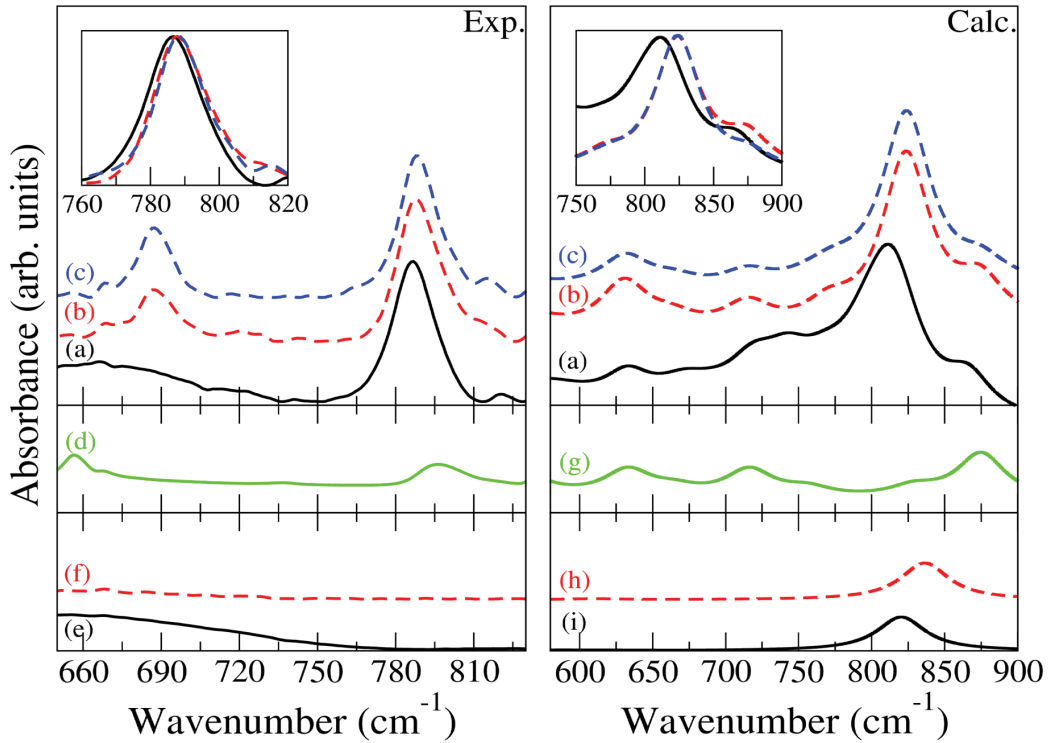


Figure 2: Experimental (300 K) and calculated (0 K) infrared spectra of (a) 4T@NT09 (4T@(11,0)), (b) 4T@NT14 (4T@(17,0)) and (c) 4T- π -NT14 (4T- π -(17,0)). Insets highlight the frequency shift of the most intense band. The experimental 4T spectrum in liquid phasis is displayed in (d). The experimental spectra of pristine NT14 and NT09 are given in (f) and (e) respectively. Calculated infrared spectrum of pristine (h) (17,0) and (i) (11,0) and (g) isolated 4T molecule are also given. Calculated spectra are displayed using a linewidth of 20 cm^{-1} .

In addition, the two first bands below 690 cm^{-1} in the 4T spectrum, which should be associated by filiation to the bands at 668 and 688 cm^{-1} in the 4T@NT14, have their relative intensity strongly affected by the encapsulation while the relative intensity of the other bands are preserved. This change in intensity and the absence of a band around 720 cm^{-1} in the 4T spectrum therefore raises some questions about the mode assignment of the 4T@NT14 considering only the phonon modes of the 4T molecule. At this stage, the understanding of the infrared response of the 4T@NT14 on the only basis of the experimental results seems to be complex and a theoretical support proves to be necessary.

In this context, DFT calculations of the infrared spectrum have been carried out on a 4T@(17,0) whose diameter is close to the mean diameter of the 4T@NT14 used in our measurements. This calculated spectrum is displayed in Fig. 2(b)-right and shows that the number of the bands and their relative intensity are in excellent agreement with the experiment. This correspondence between our calculations and the experimental observations is required to perform a reliable assignment of the experimental bands. To have a deeper insight on the participation of each sub-system in the infrared response, the sum over κ in Eq. (1) has been decomposed into three terms: a term including each the (17,0) and the 4T only, and coupling terms describing the interactions between the (17,0) and the 4T. This decomposition is reported in Fig. 3. The first thing we notice is the increase of the number of bands in the (17,0) contribution of the 4T@(17,0) spectrum (Fig. 3-middle) while only the E_{1u} radial mode is expected for pure (17,0) in the $580\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ range (Fig. 2(h)), in agreement with the experimental data (see Fig. 3 in supplementary informations). These infrared active additionnal new bands originate from a symmetry breaking of the structure due to the 4T encapsulation. Their frequency positions correspond to the frequencies where the coupling between the 4T and the nanotube is important (NT/4T term in Fig. 3). This symmetry breaking however play a much minor role in the infrared response of the 4T molecule as we do not observe additional bands with respect to the gaz phasis although the relative intensity of bands slightly changes.

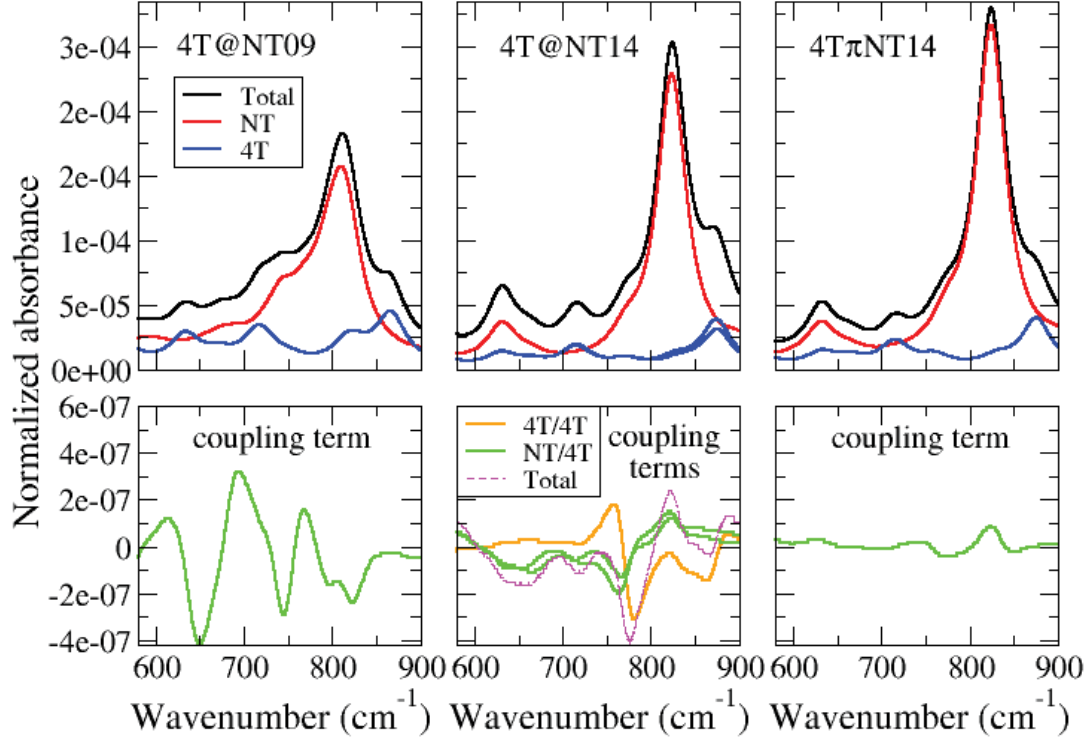


Figure 3: Decomposition of the infrared spectra of 4T@NT09 4T@NT14 and 4T- π -NT14 over the nanotube and the 4T molecule (up) using a linewidth of 20 cm^{-1} . Each spectrum has been normalized according to: $\int_0^\infty I(\omega)d\omega = 1$. The coupling terms associated to the interactions between the nanotube and the 4T molecule (or between the 4T molecules in the case of the 4T@NT14) are given below.

We now discuss on the assignment of the experimental bands. These assignments are performed using the different contributions of each sub-system and by analyzing the eigendisplacement vectors obtained from the diagonalization of the dynamical matrix. The experimental band at 688 cm^{-1} , associated to the calculated band at 631 cm^{-1} , is assigned to in-plane breathing of thiophene rings coupled with deformation of the nanotube. The experimental band at 743 cm^{-1} , associated to the calculated band at 769 cm^{-1} , can be mainly assigned to the nanotube as the contribution of the 4T is small. The examination of the calculated eigendisplacement vectors shows that this mode is assigned to a radial motion of

the nanotube coupled to a C-H wagging of the molecule. The broad experimental band at 788 cm^{-1} , associated to the calculated band at 823 cm^{-1} , can be mainly associated to the (17,0) nanotube with a small participation of the 4T molecule. Our calculations shows that this band mainly comes from the E_{1u} radial mode in pure (17,0) calculated at 836 cm^{-1} as their eigendisplacement vectors overlaps by $\sim 85\%$. This band is therefore assigned to an asymmetric radial motion which is slightly different from the perfectly symmetric E_{1u} radial mode in a pure nanotube because of the molecule/nanotube interactions (see Fig. 4).

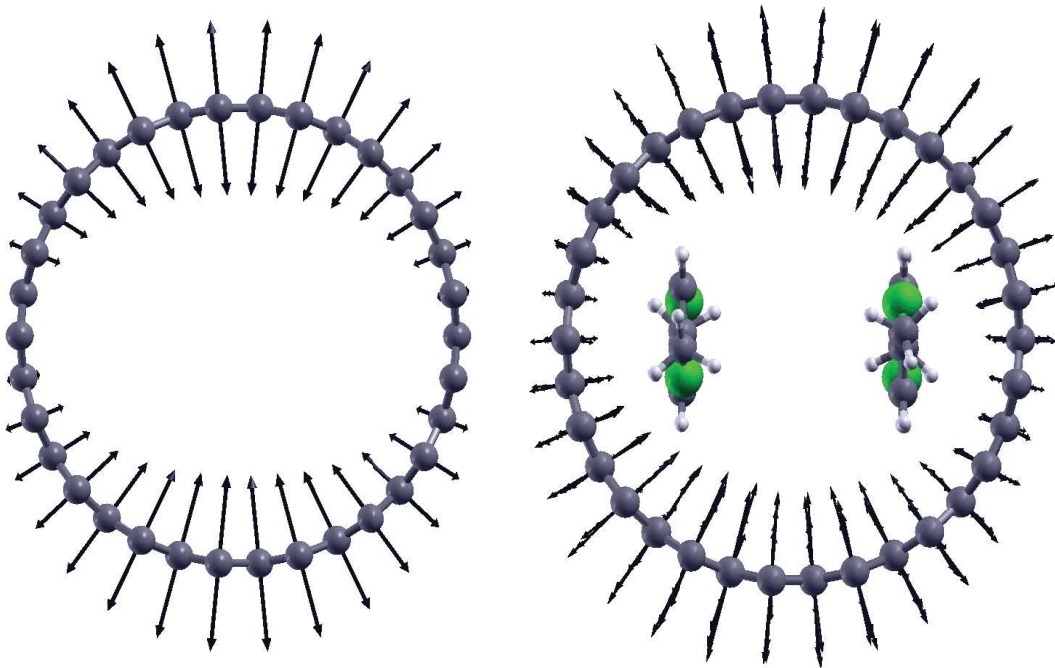


Figure 4: Comparison between the eigendisplacements vectors of the E_{1u} radial mode at 836 cm^{-1} in pure (17,0) and the asymmetric radial mode at 823 cm^{-1} in $4T@(17,0)$.

The intensity of this band is strongly exalted in $4T@(17,0)$ with respect to pure (17,0) due to a renormalization by the number of the (17,0) rings. Furthermore, this band undergoes a frequency downshift of 13 cm^{-1} with respect to pure (17,0), which could be explained

by hybridization effects between the two sub-systems or charge transfer from 4T to the nanotube.^{13,14} The remaining experimental bands involves mainly the 4T molecules and their assignments are proposed in Table 1.

Table 1: Calculated and experimental frequencies of the most intense infrared bands (in cm^{-1}) of the 4T@(11,0), 4T@(17,0) and 4T- π -NT14 with their proposed assignment in the 600–900 cm^{-1} range.

4T@(11,0)		4T@(17,0)		4T- π -(17,0)		Assignment
Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	
687	633	688	631	688	631	in-plane breathing of thiophene rings for 4T@(11,0) coupled with NT deformation for 4T@(17,0) and 4T- π -(17,0)
-	673	-	665	-	665	in-plane breathing of thiophene rings
722	715	719	715	719	715	in-plane deformation of thiophene rings
741	742	743	769	744	769	radial motion of NT coupled to C-H wagging
786	811	788	823	788	823	asymmetric radial motion of the nanotube
820	866	815	874	815	874	in-plane deformation of thiophene rings

In the case where the 4T molecule is π -stacked at the outer surface of the nanotube, the experimental infrared response is identical (at least at the first order) to that observed for the encapsulation. In particular, we do not observe a frequency shift of the radial mode at 788 cm^{-1} . The calculated decomposition of the infrared response shows that the infrared response of each sub-system is also quite similar between the 4T@(17,0) and the 4T- π -(17,0). A possible explanation is that the 4T molecule is almost at the same distance from the nanotube wall whether it is π -stacked or inside the (17,0) nanotube (see Fig. 1), leading to similar inter-subsystem interactions.

When the diameter of the nanotube decreases down to 0.9 nm, only one 4T molecule can be placed inside the nanotube.¹⁴ 4T vibrations appears to be more affected in intensity in this case. Below 750 cm^{-1} , the experimental infrared spectrum of the 4T@NT09 shows a broad unresolved contribution (see Fig. 2 (a)-left). In this range, the calculated spectrum is more resolved as four weak bands can be observed at 633, 673, 715 and 742 cm^{-1} . Their positions can be clearly identified with respect to the 4T@(17,0). However, the relative intensity of

these bands are not conserved, especially for the first one that decreases in the 4T@(11,0), in agreement with the experimental behavior, due to a negative coupling term, which is maximized for small diameters, between the 4T and the nanotube (see Fig. 3-left). In this case, the hybrid system exhibits only in-plane breathing of 4T. One can also notice that the radial motion coupled to CH wagging is significantly downshifted under confinement.

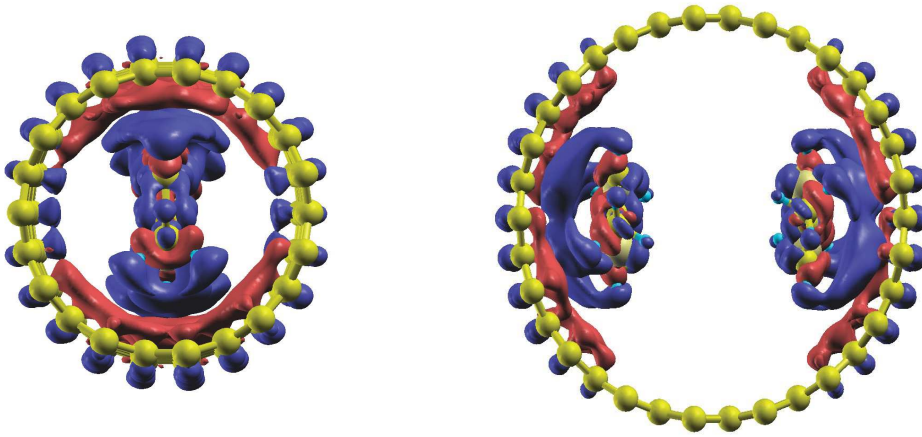


Figure 5: Charge density difference calculated, by subtracting the electronic densities of the nanotube and the molecules from the total electronic density of the hybrid nanotube, with an isovalue of $0.0003 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Above 750 cm^{-1} , the experimental infrared spectrum of the 4T@NT09 is similar to that of the 4T@NT14. One band dominates the spectra at 786 cm^{-1} . This band, which is associated to the radial mode in pure nanotube, shows a weak downshift of 2 cm^{-1} in comparison to its equivalent of 4T@NT14. This dependence is well reproduced by our calculations although it is slightly overestimated. Our calculations show that the frequency downshift of this band

as the tube diameter decreases is purely associated to a diameter effect. Indeed, we observe exactly the same shift in pure nanotubes for the E_{1u} radial mode (see Fig. 2 (h) and (i)).

To go further, the difference of electronic densities between the nanotube and the molecules was calculated for $4T@(11,0)$ and $4T@(17,0)$. As shown in Fig. 5, the electronic exchange occurs mainly in a “face-to-face” configuration between 4T and the nanotube wall in $4T@NT_{14}$, which could also explain the identical inter-system interaction between $4T@(17,0)$ and $4T-\pi-(17,0)$. In contrast, for $4T@(11,0)$, the interaction of 4T with the nanotube wall occurs mainly through sulfur atoms due to confinement effect. Another indication of this confinement effect is given by the comparison of calculated MIR spectra of $4T-\pi-(11,0)$ and $4T@(11,0)$ (see Fig. 7 in supplementary informations). In contrast to the case of large nanotubes, these two spectra shows significant differences as the spectral profil of $4T-\pi-(11,0)$ is closer to that of $4T@(17,0)$.

V. Conclusions

In conclusion, mid-infrared spectra were adressed both theoretically and experimentally for $4T@NT$ and $4T-\pi-NT$ systems. The good agreement between experimental and calculated spectra allows us to assign the main infrared modes of these systems. In-depth study was performed by decomposing the calculated infrared spectra over the atoms of the separated sub-systems. This allows us to probe the contribution of each sub-system to the total infrared response. For small hybrid nanotubes (diameter below 1 nm), this decomposition shows that both sub-systems are extremely affected by the encapsulation. While the relative intensity of the encapsulated 4T infrared bands changes in comparison to those of the isolated molecule, the infrared response of the nanotube illustrates the appearance of new modes as only the E_{1u} radial mode is expected for pure nanotubes in the studied region. This was explained by symmetry breaking of the structure of the nanotube resulting from the interaction with the molecules. One clear evidence of this symmetry breaking was the enhancement of the

very intense band at 811 cm^{-1} (786 cm^{-1} experimentally) which was assigned to a “radial-like” mode. The decomposition of the infrared spectra has also shown that the coupling term becomes less important when the diameter of the nanotube is increased. Finally, no differences were seen in the infrared response of $4\text{T}-\pi-(17,0)$ in comparison to $4\text{T}@ (17,0)$ as the interaction mechanism remains the same, which was shown from electronic density calculations. However, this similitude tend to vanish when the nanotube diameter decreases due to confinement effects.

References

1. Lapointe, F.; Gaufrès, E.; Tremblay, I.; Tang, Y-W. N.; Martel, R.; Desjardins; P. Fano Resonances in the Midinfrared Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 097402
2. Bantignies, J. L.; Sauvajol, J. L.; Rahmani, A.; Flahaut, E. Infrared-Active Phonons in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 195425
3. Cambré, S.; Campo, J. -L.; Beirnaert, C.; Verlackt, C.; Cool, P.; Wenseleers, W. Asymmetric Dyes Align inside Carbon Nanotubes to Yield a Large Nonlinear Optical Response. *Nature Nanotechnology* **2015**, *10*, 248-252
4. Gaufrès, E.; Tang, N. Y. W.; Lapointe, F.; Cabana, J.; Nadon, M. A.; Cotténye, N.; Raymond, F.; Szkopek, T.; Martel, R. Giant Raman Scattering from J-Aggregated Dyes inside Carbon Nanotubes for Multispectral Imaging . *Nature Photonics* **2013**, *8*, 72-78
5. Giménez-López, M. C.; Moro, F.; La Torre, A.; Gómez-García, C. J.; Brown, P. D.; van Slageren, J.; Khlobystov, A. N. Encapsulation of Single-Molecule Magnets in Carbon Nanotubes. *Nature Communications* **2011**, *2*, 407
6. Almadori, Y.; Alvarez, L.; Le Parc, R.; Aznar, R.; Fossard, F.; Loiseau, A.; Jusselme, B.; Campidelli, S.; Hermet, P.; Belhboub, A.; Rahmani, A.; Saito, T.; Bantignies, J.

- L. Chromophore Ordering by Confinement into Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19462-19468
7. Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J.M. Density-Functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453-461.
 8. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.
 9. Troullier, N.; Martins, J.L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993-2006.
 10. Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J.M. Linear-Scaling Ab-Initio Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809-817.
 11. Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional constructed with a Long-range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
 12. Maradudin, A.A.; Montroll, E.W.; Weiss, G.H.; Ipatova, I.P. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. *Academic Press*; New York, **1971**
 13. Joung, S.-K.; Okazaki, T.; Kishi, N.; Okada, S.; Bandow, S.; Iijima, S. Effect of Fullerene Encapsulation on Radial Vibrational Breathing-Mode Frequencies of Single-wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 027403.
 14. Alvarez, L.; Almadori, Y.; Arenal, R.; Babaa, R.; Michel, T.; Le Parc, R.; Bantignies, J. -L.; Joussetme, B.; Palacin, S.; Hermet, P.; Sauvajol, J. -L. Charge Transfer Evidence between Carbon Nanotubes and Encapsulated Conjugated Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11898-11905.

8.3 Conclusion

En conclusion, la réponse infrarouge moyen des systèmes 4T@NT a été étudiée par la combinaison d'une approche expérimentale et théorique. L'étude a porté sur la région des basses fréquences car la réponse des nanotubes est plus sensible aux changements structuraux dans cette région que dans celle des modes tangentiels[90].

Le bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux a permis d'attribuer les bandes dominantes des systèmes 4T@NT. Pour une étude plus approfondie, une décomposition des spectres calculés a été effectuée sur les atomes des deux sous-systèmes constituant le système hybride. Ceci a permis de mettre en évidence la contribution de chacun de ces sous-systèmes à la réponse infrarouge totale. Pour le 4T@(17,0), la décomposition a montré que les bandes des 4T conservent à peu près leur profil général dans le système hybride. Cependant, le mode radial E_{1u} des nanotubes est décalé vers les basses fréquences dans le système hybride par rapport au nanotube brut. Ceci peut s'expliquer soit par une hybridation entre le nanotube et le 4T soit par un dopage de type n des nanotubes. De plus, l'intensité de ce mode est exaltée dans le système hybride, ce qui a été expliqué par une brisure de symétrie des nanotubes à cause de l'interaction avec les 4T. Cette interaction est d'autant plus importante que le diamètre des nanotubes diminue, mettant en évidence un effet de confinement dans ces systèmes. En effet, dans le 4T@(11,0), la décomposition de la réponse infrarouge a montré que le terme de couplage est plus important dans ce cas. D'un autre côté, la similitude des réponses spectrales du 4T@(17,0) et du 4T- π -(17,0) a montré que l'interaction se fait de la même façon que les molécules soient à l'intérieur ou à l'extérieur des nanotubes de carbone. Ceci a été validé aussi par le calcul des densités électroniques. Cependant, ce calcul a montré que l'interaction inter-système se fait différemment en fonction du diamètre des nanotubes. Alors que l'interaction des parois des nanotubes avec le 4T se fait par les cycles de ce dernier pour les grands diamètres, elle est majoritairement localisée sur les atomes de soufre pour les petits diamètres à cause des effets de confinement. Ceci se reflète sur le spectre infrarouge du 4T- π -(11,0) qui, au contraire du cas des grands diamètres, présente plusieurs différences par rapport au spectre du 4T@(11,0).

Chapitre 9

Etude énergétique *ab initio* des systèmes nanotubes de carbone/molécules de phthalocyanine

9.1 Motivations

La cavité interne des nanotubes de carbone présente la possibilité d'accueillir une large famille de systèmes moléculaires. Alors que nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'encapsulation des oligomères de thiophènes, qui présentent un caractère 1D, dans les nanotubes de carbone. L'encapsulation des phthalocyanines envisagée ici, est un cas intéressant où des molécules 2D sont considérées. En effet, les molécules de phthalocyanines sont des composés aromatiques contenant un atome métallique se situant au centre de leur structure. La nature de l'atome central a un impact direct sur les propriétés magnétiques de ces molécules. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer les propriétés physiques des molécules de phthalocyanines. En particulier, leur orientation structurale conditionne les propriétés optiques, magnétiques et de transport dans les systèmes cristallins de phthalocyanines. De ce fait, l'étude du polymorphisme de ces systèmes s'avère être une étape importante. C'est à ce niveau que l'encapsulation dans les nanotubes de carbone devient un processus intéressant car le nanoconfinement peut engendrer de nouvelles organisations moléculaires des phthalocyanines. L'étude de ce nanoconfinement fait l'objet de l'article suivant.

9.2 Article

Les résultats DFT obtenus dans le cadre de l'étude énergétique des systèmes nanotube de carbone/molécules de phthalocyanines constituent la partie théorique de l'article ci-après intitulé : “*One-Dimensional Molecular Crystal of Phthalocyanine Confined into Single-Walled Carbon Nanotubes*” publié dans le journal *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*.

Notons qu'en plus du modèle de l'encapsulation, nous avons traité le cas où la phthalocyanine est π -stackée sur le nanotube. En effet, la validation expérimentale de l'encapsulation par rapport à l'adsorption par π -stacking reste toujours une question délicate. Ainsi, La comparaison des simulations sur les deux systèmes est particulièrement précieuse.

One-Dimensional Molecular Crystal of Phthalocyanine Confined into Single-Walled Carbon Nanotubes

Laurent Alvarez,^{*,†} Fallou Fall,[‡] Anouar Belhboub,^{†,§} Rozenn Le Parc,[†] Yann Almadori,[†] Raul Arenal,^{||,⊥} Raymond Aznar,[†] Philippe Dieudonné-George,[†] Patrick Hermet,[#] Abdelali Rahmani,[§] Bruno Josselme,[∇] Stéphane Campidelli,[∇] Julien Cambedouzou,[○] Takeshi Saito,[◆] and Jean-Louis Bantignies[†]

[†]Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, 34090 Montpellier, France

[‡]Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität, 79104 Freiburg, Germany

[§]Laboratoire d'Etude des Matériaux Avancés et Applications (LEM2A), Faculté des Sciences, Université Moulay Ismail, Boîte Postale 11201, Zitoune, 50000 Meknes, Morocco

^{||}Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), U. Zaragoza, c/Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, Spain

[⊥]Fundacion ARAID, 50018 Zaragoza, Spain

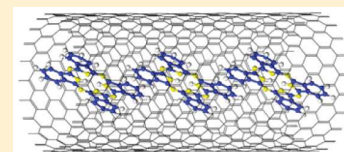
[#]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

[∇]CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE (UMR 3685), Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[○]Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257 CEA/CNRS/ENSCM/Université Montpellier 2, 30207 Bagnols sur Cèze, France

[◆]Nanotube Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8565, Japan

ABSTRACT: New one-dimensional (1D) hybrid nanosystems are elaborated with metalated or metal free phthalocyanine molecules encapsulated into the hollow core of single-walled carbon nanotubes. The X-ray diffraction experiments coupled to simulation allow evidencing the 1D structural organization of the molecules inside the nanotubes. The angle between the molecule ring and the nanotube axis is close to 32° as determined from our density functional theory calculations. Confined molecules display Raman spectra hardly altered with respect to the bulk phase, suggesting a rather weak interaction with the tubes. For comparison, noncovalent functionalization at the outer surface of the tube is also investigated. The vibrational properties of the molecules functionalized at the outer surface of tubes display important modifications. A significant curvature of the phthalocyanine is induced by the interaction with the tube walls, leading to change of the central atom position within the molecular ring, in good agreement with our first-principles calculations.



INTRODUCTION

Phthalocyanines (Pcs) are 18 π -electron aromatic molecules that can accommodate a wide range of atoms in their central cavity to form metallocomplexes (MPcs).¹ Initially used as dyes and pigments, MPc molecules have attracted an increasing interest as molecular building blocks for catalytic and optoelectronics.^{2–5} In addition, depending on the nature of the central atom, MPc can carry a magnetic moment so that the molecules can be thought as nanomagnets, opening new routes for spintronics⁶ and data storage devices at the molecular level.⁷ It has been demonstrated that the optical or magnetic properties can be tuned not only by changing the central atom but also by altering their structural properties,¹ providing practical routes to fit different requirements. More precisely, the molecular orientation plays a key role in charge transport, light absorption, energy level alignment at interfaces in organic semiconductors,⁸ and magnetic properties.¹ For instance, edge-to-edge molecular organization favors in-plane charge transport,

whereas face-to-face arrangement favors out-of-plane charge transport.⁸

Thus, controlling the structural properties is a key point for potential applications. In this context, carbon nanotubes can be used to constrain phthalocyanine molecule configuration and create original one-dimensional (1D) assemblies affording new and tunable magnetic and optoelectronic properties. New hybrid systems containing phthalocyanine derivatives and carbon nanotubes or graphene have been developed during the last years.^{6,9–21} Nevertheless, no endohedral functionalization of single-walled carbon nanotubes (NTs) with MPc has been reported. There are only few studies dealing with the insertion of MPc inside large multiwalled nanotubes with an

Received: January 7, 2015

Revised: February 10, 2015

Published: February 10, 2015

average inner diameter around 25 Å.^{20,21} No internal order was evidenced.

Here, we report on the encapsulation of MPC (free-base (H₂) and metalated (Zn^{II} and Fe^{II})) into single-walled carbon nanotubes. These nanotubes display several advantages such as metallic or semiconducting properties and diameters (~14.5 Å) hardly larger than the molecule size. Thus, the molecules are expected to perfectly fit in the hollow core of NTs, allowing important confinement effects. We clearly evidence a 1D structure, showing that carbon NTs strongly influence the long-range structural properties of MPC. The physical interactions in the hybrid system are discussed and we show that they are dominated by molecule–molecule interactions. For comparison, functionalization at the outer surface of the tube is also explored. In this case, molecule–nanotube interactions are dominant, affecting the local structure of the phthalocyanine. Two different single-walled carbon nanotubes are studied, exhibiting average diameters of 14.5 Å (NT14) and 17 Å (NT17).

EXPERIMENTAL METHODS

Iron, zinc, and metal-free phthalocyanine molecules (respectively, FePc, ZnPc, and H₂Pc) are purchased from Sigma-Aldrich (ar for as-received). They are purified (pf) by a temperature treatment at 500 °C under dynamic high vacuum. The purification step consists in heating the molecules at their sublimation temperature. The objective is 2-fold: (i) purification of the sample by separating the molecules from impurities and (ii) the molecule after the purification step has undergone the same temperature treatment as for the encapsulation protocol (see below), and it is thus similar to the encapsulated ones. Consequently, it can be used as reference with respect to the confined one. The different samples are named MPC_{ar} and MPC_{pf} (M = Fe, Zn, or H₂). Single-walled carbon nanotubes are either purchased from Carbon Solution Company or supplied by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. They are synthesized by the enhanced direct injection pyrolytic synthesis (eDIPS) method.²² The nanotubes of the two different sources display average diameter of 1.4 ± 0.2 and 1.7 ± 0.2 nm, respectively. Therefore, the samples will be named, respectively, NT14 and NT17 in the following. As-received (ar) closed nanotubes are used for the outer surface functionalization (π -stacking). Purified and annealed (pf) open nanotubes are used for molecule encapsulation into the hollow core of nanotubes. Thus, the different samples are named NT14_{ar}, NT14_{pf}, NT17_{ar}, and NT17_{pf}.

Synthesis of the Hybrid System. A mixture of nanotubes and MPC within ratio 1:2 was outgassed under 6 × 10⁻⁶ mbar at ambient temperature for 2 h followed by a thermal treatment at 200 °C. The glass-tube was then sealed and heated homogeneously in a furnace at 500 °C during 24 h. After this treatment, excess of phthalocyanine was removed by outgassing at 500 °C at 6 × 10⁻⁶ mbar. Samples were then washed five times with *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP). As-received nanotubes give rise to noncovalent functionalization at the outer surface of the nanotubes (MPC/NT_{ar}), whereas purified nanotubes lead to the encapsulation process (MPC@NT_{pf}). NT can be either NT14 or NT17.

Transmission Electron Microscopy and Spatial-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy. The transmission electron microscopy (TEM) samples were prepared by dispersing the NTs powders in ethanol. The dispersions were

ultrasonicated and subsequently deposited on holey carbon 3 mm copper grids.

High resolution TEM was performed employing an imaging-side aberration-corrected FEI Titan-Cube microscope working at 80 keV, equipped with a Cs corrector (CETCOR from CEOS GmbH).

Spatial-resolved electron energy loss spectroscopy (EELS) measurements were performed on probe-corrected scanning TEM (STEM) FEI Titan Low-Base 60–300 operating at 80 keV (fitted with a X-FEG gun and Cs-probe corrector (CESCOR from CEOS GmbH)). Furthermore, in order to avoid the effects of electron beam damage, these measurements have been performed using a liquid-nitrogen-cooled cryo-holder at -170 °C. EEL spectra were recorded using the spectrum-imaging (SPIM in 2D or spectrum-line (SPLI) in 1D) mode^{23,24} in a Gatan GIF Tridiem ESR 865 spectrometer. The convergent semiangle was of 25 mrad, the collection semiangle was of 35 mrad, and the energy resolution was ~1.2 eV.

X-ray Diffraction. Small angle X-ray scattering (SAXS) and wide-angle X-ray scattering (WAXS) experiments were performed with an in-house setup of the Laboratoire Charles Coulomb, “Réseau X et gamma”, Université Montpellier, France. A high brightness low power X-ray tube, coupled with aspheric multilayer optic (GeniX^{3D} from Xenocs) was employed. It delivers an ultralow divergent beam (0.5 mrad). Scatterless slits were used to give a clean 0.8 mm beam diameter (35 Mphotons/s) at the sample. We worked in a transmission configuration, and scattered intensity was measured by a Schneider 2D imageplate detector prototype, at a distance of 1.9 m from the sample for SAXS configuration and at 0.2m from the sample for WAXS configuration. All intensities were corrected by transmission, and the empty cell contribution was subtracted.

The calculated diffraction pattern features bundles of 16 NTs with mean diameter of 1.7 nm. A diameter distribution of fwhm of 0.17 nm was used. The nanotubes are filled with balls of diameter 0.7 nm and containing 290 electrons, mimicking Fe-phthalocyanines rotating around the long axis of carbon nanotubes. The balls were spaced of a distance compatible with the position observed for the diffraction peak that emerges in the pattern of FePc@NT17_{pf}. We chose to consider the inserted complexes as balls of smaller diameter than the complex for two reasons. First, the electron distribution is not homogeneous in the FePc complex and is concentrated near the complex center. Second, we assume a rotation around the SWNT axis, which is the only direction possible considering the steric hindrance imposed by the surrounding nanotube. For such a rotation and considering the symmetry of the electron distribution in the FePc complex, the mean electron distribution can be represented by a ball containing all the electrons of the complex, i.e., 290 electrons.

Raman Spectroscopy. Micro-Raman experiments have been performed in a back scattering geometry, using the fixed 633 and 660 nm excitation wavelengths. In order to prevent the heating of the tubes and oligomers, the laser power was adjusted at 100 μW with a spot diameter of about 3 μm using a 50× objective. The resolution is about 2 cm⁻¹. At least four spatially separated areas of each sample were probed to ensure homogeneity. The precision in the peak position measurements is ±1 cm⁻¹.

Computational Details. The calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT) as

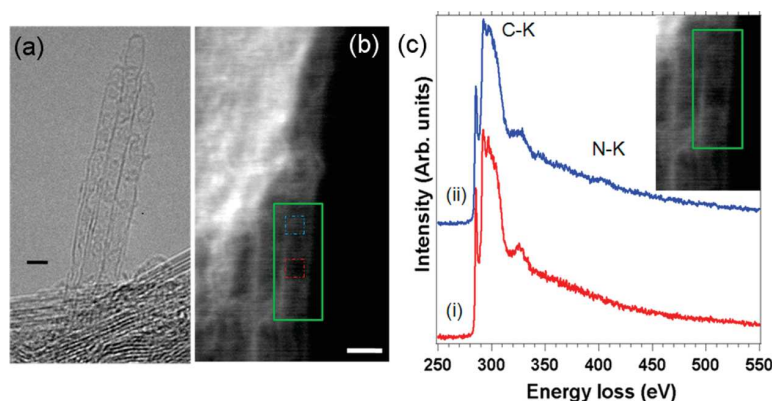


Figure 1. (a) HRTEM micrographs of bundle-filled single-walled nanotubes. (b) HAADF image of another bundle of filled single-walled nanotubes. A 7×16 EELS SPIM has been recorded in the marked green area of this micrograph. (c) Sums of nine selected EEL spectra collected from the two different marked areas in the SPIM, marked in panel b. While the C–K edge is visible in both spectra, the N–K edge is only visible in the blue (c-ii). EEL spectrum acquired in the blue area of the HAADF image (b). The insert of this figure is a zoom of the HAADF image displayed in panel b. The scale bars of the two micrographs (a,b) are 2 nm.

implemented in the SIESTA code.²⁵ Two models have been studied: (i) an encapsulation model where we considered the guest molecule inside a (22,0) nanotube of 12.78 Å length and a diameter of 17.22 Å, and (ii) a π -stacked model where the guest molecule is π -stacked on a (17,0) or (22,0) nanotube of 29.82 Å length and a diameter of 13.31 and 17.22 Å, respectively. The periodic conditions were applied along the tube axis and the vacuum size was of 20 Å in the two other directions to avoid interactions between adjacent tubes.

Here, the guest molecules are metal-free phthalocyanine (H₂Pc) and zinc phthalocyanine (ZnPc). The atomic positions were relaxed at fixed lattice parameters using a conjugate gradient until the maximum residual force on the atoms was smaller than 0.02 eV/Å. Exchange-correlation effects were handled within the generalized gradient approximation (GGA) as proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof.²⁶ Core electrons are replaced by nonlocal norm-conserving pseudopotentials.²⁷ A double- ζ singly polarized basis set (DZP) of localized atomic orbitals was used for the valence electrons.²⁸ Their cutoff radii were determined from an energy shift of 50 meV by localization. A mesh cutoff of 300 Ry was used for the reciprocal-space expansion of the total charge density, and the Brillouin zone was sampled using three k points along the nanotube axis. van der Waals corrections between the nanotubes and the guest molecules were considered according to the Grimme approach.²⁹ This approach (DFT-D) consists in adding a semiempirical dispersion potential (a simple pairwise force field) to the conventional Kohn–Sham DFT energy. The c_6 parameters and van der Waals radii are chosen as reported in Table 1 of ref 29.

RESULTS AND DISCUSSION

Transmission Electron Microscopy. Figure 1a corresponds to a high resolution (HRTEM) micrograph of single-walled nanotubes after the encapsulation step. All the nanotube seem filled with a very good efficiency. However, it is worth mentioning that from this kind of HRTEM micrograph, it is not possible to deduce the nature of the confined material nor to obtain any chemical information. Thus, in order to go further in the analysis of these materials and to know where the MPC molecules are localized, we have developed SR-EELS. This technique is a very powerful tool to investigate such

nanomaterials at (sub-)nanometer scale.^{30–34} Structural and chemical properties of a bundled single-walled nanotubes have also been investigated. We have acquired a spectrum-image (SPIM) in the whole area showed in the high angle annular dark field (HAADF) image (Figure 1b).

Figure 1c displays two EEL spectra extracted in the blue and red areas marked in Figure 1b, respectively. Each of these two EEL spectra corresponds to the sum of 9 spectra (3×3 probe positions of the SPIM). Carbon K edge at ~ 285 eV is present in both of these two EEL spectra.

This C–K edge shows the characteristic peaks of sp^2 materials at ~ 285 and ~ 292 eV, corresponding to the π^* and σ^* contributions.^{30–32} The most significant point concerning these EELS results is that, in the spectrum acquired over the blue region (Figure 1b), we additionally detect nitrogen (see Figure 1c-ii). This nitrogen is clearly associated with FePc, as it is the only source of nitrogen in these samples. Thus, from the combination of the HRTEM images and local analytical findings, we conclude that these observed moieties correspond to the FePc, which are localized in the hollow core of NTs. However, these investigations do not allow to determine the long-range organization of the molecules confined into nanotubes.

X-ray Diffraction. The X-ray diffraction experiments are first used to investigate the structural organization of the confined species into the hollow core of the nanotubes but also to probe the encapsulation efficiency of the phthalocyanine molecules. Indeed the main peak (referred as 10 peak) arising from the two-dimensional structural organization of the nanotubes into bundles is well-known to vanish under encapsulation.^{35,36} Independently of the central atom, phthalocyanine molecules can organize into two main structures, respectively, called the α and the β phases.^{2,37–46} The α structure is generally reported as metastable, whereas the β one is thermally stable over a large temperature range.^{37–40} Both phases are stacked molecules forming columns with the ring tilted with respect to the vertical axis.^{2,41,45,47}

Figure 2 exhibits the diffraction pattern of raw and functionalized NT14 and NT17 nanotubes, the α and β FePc phases. The 10 peak of the nanotube bundle is located at $5.85 \pm 0.03^\circ$ for raw and purified NT14 and at $4.57 \pm 0.03^\circ$ for purified NT17. These positions correspond, respectively, to

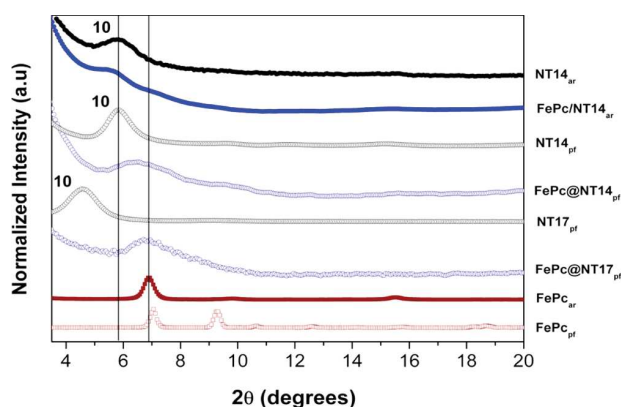


Figure 2. X-ray diffraction pattern recorded with an X-ray wavelength of 1.542 Å. (from top to bottom) As-prepared NT14 (black full circle), FePc/NT_{ar} (full blue circle), purified NT14 (open black circle), FePc@NT14_{pf} (open blue circle), purified NT17 (open black circle), FePc@NT17_{pf} (open blue circle), α -phase FePc (full wine square), and β -phase FePc (open wine square). The intensities are adjusted for clarity.

inter-reticular distances of 15.1 ± 0.1 and 19.3 ± 0.15 Å, in good agreement with the tube diameter distributions. After outside functionalization (FePc/NT_{ar}), the peaks are shifted toward lower angle, respectively, $5.7 \pm 0.03^\circ$ for NT14 and $4.2 \pm 0.03^\circ$ for NT17 (not shown). This modification could be explained by a very weak dilatation of the bundles. Another explanation is to assign the shift to form factor interferences as already described for iodine intercalation into nanotubes.³⁵ Anyway, the presence of the 10 peak clearly indicates that, as expected, the nanotubes are still mainly empty after outside functionalization.

After FePc encapsulation, the 10 peaks are no longer observable for FePc@NT14 and FePc@NT17, confirming the nanotube filling, which is also evidenced by SR-EELS results. Furthermore, a new broad peak is observed below 7° for both samples. It turns out that both the α and β FePc phases exhibit a diffraction peak located, respectively, around 6.9° and 7° (Figure 2), and corresponding to inter-reticular distances between the stacking axes, normal to the phthalocyanine rings.³⁹ The presence of only one peak around 6.9° is generally associated with the formation of an α -phase for FePc,^{42,44} ZnPc,^{40,45,46,48} and H₂Pc⁴⁷ films or crystals and corresponds to an intermolecular distance along the [200] direction. Thus, the new peak features the structural organization of the FePc molecules inside the carbon nanotubes.

To confirm our assumption on the structure of Fe-phthalocyanines inside the nanotubes, a numerical calculation of the diffraction pattern of the FePc@NT17 sample is shown on Figure 3 and compared to the experimental profile. The formalism is the same as the one used in our previous calculations of C₆₀ peapods⁴⁹ and iodine confined in NTs.⁵⁰ The intensity calculated within this model gives a very nice reproduction of the experimental diffraction profile. The 10 peak has disappeared because of the interference effects already discussed above. In the same time, an asymmetric peak of sawtooth shape has grown, testifying for the 1D nature of the FePc stacking in NTs. Consequently, the new peak around 6.85° is definitively assigned to the FePc ordering inside the nanotubes. This supramolecular organization under nanoconfinement is suggested to be a 1D array of molecules lying

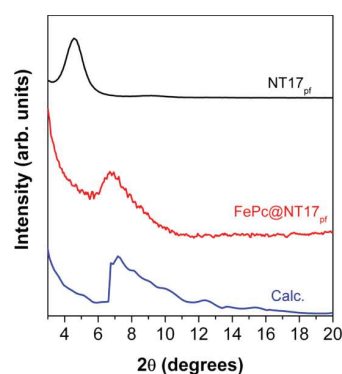


Figure 3. Experimental X-ray diffraction pattern of the reference NT17_{pf} powder (top) and the FePc@NT17_{pf} powder (center). Calculated X-ray diffraction pattern of a powder of filled NTs of diameter 1.7 nm, with a diameter distribution of fwhm 0.17 nm, (bottom; see experimental section for details).

in the nanotubes. According to the Scherrer's equation, the mean crystallite size is about 5 nm, meaning an average cluster of around 4 molecules. It is worth mentioning that those results also stand for ZnPc and metal-free molecules encapsulated in nanotubes.

To go further, we performed DFT calculations to determine the molecule orientation with respect to the nanotube axis. With an intermolecular distance set at 12.8 Å, derived from ref 46 and in good agreement with our experimental data, the minimum of the bonding energy is obtained for an angle between the molecular ring and the nanotube axis calculated at 32° as shown in Figure 4, quite different from the 54° proposed for multi-walled nanotubes.²¹

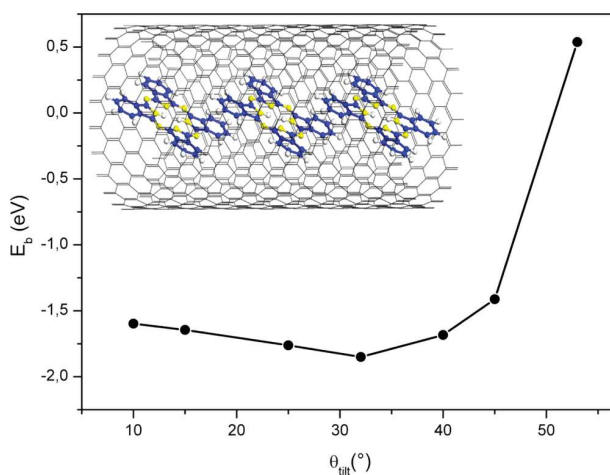


Figure 4. Binding energy as a function of the tilt angle of the Pc molecule with respect to the nanotube (22,0) axis. Inset: Scheme of the Pc structural organization inside single-walled carbon nanotubes (22,0).

Thus, nanoconfinement inside single-walled nanotubes gives rise to a 1D supramolecular organization of the MPc molecules monitored by the small NT diameter.

Raman Experiments. The Raman spectra of the hybrid systems exhibit an important dependence with the excitation energy, which is correlated to the optical absorption energy of the photoactive molecule.⁵¹ Figure 5 exhibits the Raman

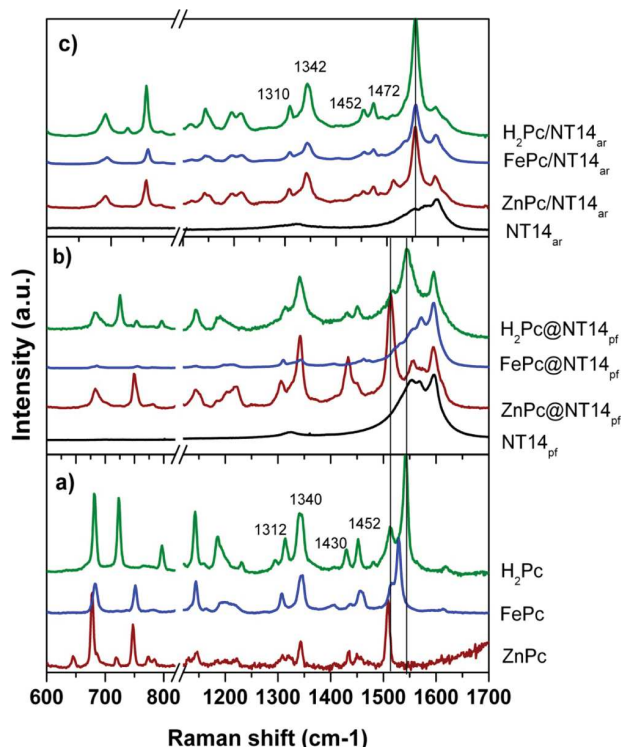


Figure 5. Normalized Raman spectra recorded with an excitation wavelength of 633 nm: (a) purified phthalocyanine molecules MPc, a strong background had to be subtracted; (b) purified NT14_{pf} and endohedral functionalized NT14_{pf} (MPc@NT14_{pf}); and (c) as-received NT14_{ar} and surface functionalized NT14_{ar} (MPc/NT14_{ar}).

spectra recorded with an excitation wavelength of 633 nm of (a) the different purified phthalocyanine molecules MPc, (b) endohedral NT14 (MPc@NT14), and (c) NT14 functionalized at their outer surface (MPc/NT14). The intensities are normalized either on the G-band peak or on the most intense peak of the MPc Raman signal.

Figure 5a clearly shows that the central atoms display clear fingerprints in the Raman spectra as both profiles and peak positions change depending on the type of the MPc molecules (respectively, between 600 and 800 cm⁻¹ and between 1400 and 1600 cm⁻¹). The peaks around 680 and 750 cm⁻¹ mainly correspond to breathing and deformation of the macrocycle, whereas those lying between 1500 and 1550 cm⁻¹ involve mainly C–N–C stretching.^{52–54} All of them concern vibrations around the metal central atom, accounting for the difference in the Raman spectra for the three different phthalocyanine molecules. Most of the peaks between 1000 and 1500 cm⁻¹ involve mainly in-plane deformation, and they are much less affected by the central atom size.^{52–56}

Figure 5b displays the Raman spectra recorded of NT14_{pf} nanotubes and after encapsulation (MPc@NT14_{pf}). The nanotube G-band exhibits a Breit–Wigner–Fano profile, characteristic of metallic nanotubes and in good agreement with the Kataura plot. The photoluminescence background of MPc is no longer observable after encapsulation into nanotubes, and a Raman signal is observed, demonstrating the bleaching of the MPc photoluminescence effect. Nevertheless, the Raman spectrum of the hybrid system consists roughly in the superposition of the Raman spectra of the nanotube and the confined molecule. These data strongly

suggest that the encapsulated MPc behaves as a “free” molecule inside the nanotubes.

Figure 5c displays the Raman spectra of the as-received NT14 nanotubes and after noncovalent functionalization at their outer surface with phthalocyanine molecules with different central atoms (MPc/NT14). The spectra no longer consist in the superposition of the MPc molecule and the nanotube Raman responses, indicating a significant interaction between both systems.

In all cases, the profiles of the Raman spectra seem very similar, independently of the central atom, meaning that its Raman fingerprint cannot be observed anymore. These results strongly suggest that the central atom does not play any important role in the molecule vibrations. However, those Raman spectra do not match the Raman spectrum of the bulk H₂Pc molecules (Figure 5) meaning that another effect has to be taken into account. For instance, the most intense peak is localized at 1556 cm⁻¹ for all MPc@NTs but shifted (14 cm⁻¹) compared to H₂Pc. Furthermore, important discrepancies are observed in the low frequency domain (below 800 cm⁻¹) where out-of-plane macrocycle vibrations are probed. Our hypothesis is to consider that the MPc molecules π -stacked at the outer surface fit the nanotube curvature, so that their structures are no longer flat. As a consequence, the central atom is out-of-plane and no longer contributes to the molecule vibrations. This assumption is strongly supported by the important shift of the peaks at 1430 and 1452 cm⁻¹ (respectively, 1452 and 1472 cm⁻¹) for the bulk H₂Pc (respectively, H₂Pc stacked onto NT). Indeed, those peaks arise from the vibrations of carbon atoms within the isoindole group⁵⁷ (localized near the molecule edge) and are thus strongly affected by the phthalocyanine curvature. Consequently, the differences in the Raman spectra of H₂Pc and H₂Pc/NT14 are assigned to the H₂Pc ring curvature due to the interaction with the nanotubes walls.

This assumption is consistent with DFT calculations (Figure 6), showing that the ring molecules switch from an angle of

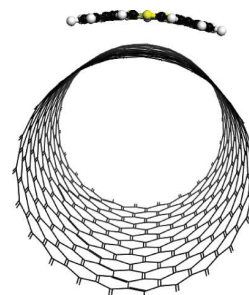


Figure 6. Structure of the ZnPc stacked at the outer surface of NT (17,0) from our DFT calculations.

180° (flat structure) to an angle of 154° (curved structure on the nanotubes) for a (17,0) nanotube. In addition, taking van der Waals interactions into account, the central atom (Zn in our model) moves slightly toward the nanotube wall, being thus out of the molecule plane (Figure 7). Let us consider the curved ZnPc stacked onto the nanotubes (up-left corner of Figure 7) and only some of its atoms (those inside a black open circle on the up-right corner). Figure 7 displays the projection of those peculiar atoms onto the (*xy*) plane. The Zn atom is slightly but clearly shifted upon interaction with the tube. Thus, we assume that the central atom no longer plays a role in the molecule vibration, accounting for our Raman data.

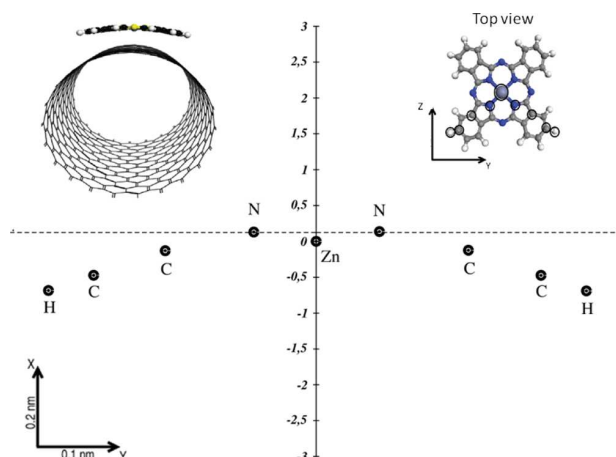


Figure 7. Projection onto the (xy) plane of atoms of the ZnPc molecule stacked onto a nanotube.

To go further, we also studied hybrid systems with carbon structures displaying different curvatures (graphite, as-received NT17 and NT14 nanotubes). Figure 8 exhibits the Raman

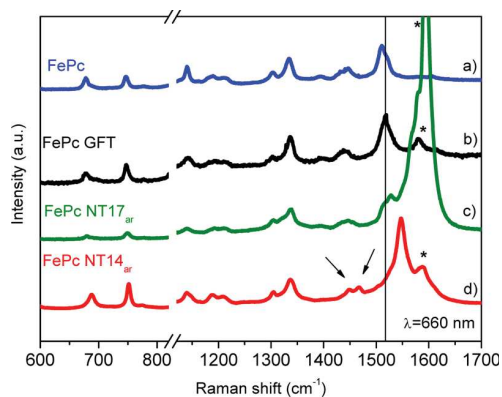


Figure 8. Raman spectra recorded with an excitation wavelength of 660 nm: (a) purified phthalocyanine molecules MPC; (b) FePc/graphite; (c) FePc/NT17_{ar}; and (d) FePc/NT14_{ar}. *The G-band of the host carbon materials.

spectra of bulk FePc and molecules deposited on these different carbon structures. As previously observed, stacking on NT14_{ar} gives rise to important changes in the FePc Raman response (peak shifted from 1510 to 1540 cm^{-1} and splitting of the peak around 1450 cm^{-1}). By contrast, the FePc vibrations do not look altered by the interaction with graphite or NT17_{ar}. One can assume that the curvatures of the host carbon materials are not large enough to induce significant modifications of the FePc structure (remaining flat), preventing any change in the Raman vibrations.

One can notice that, according to the Kataura plot, NT14 and NT17 nanotubes are, respectively, metallic and semiconducting for a 660 nm excitation wavelength (whereas graphite is a semimetal). As similar results are obtained for both semiconducting and metallic NT17 with excitation wavelengths of, respectively, 660 and 785 nm, we assume that the electronic properties do not play a significant role in the interaction and that the nanotube diameter is the relevant parameter.

CONCLUSIONS

Phthalocyanine molecules have been noncovalently functionalized inside or at the outer surface of single-walled carbon nanotubes. HRTEM and SR-EELS analyses have confirmed that the MPC molecules are located inside of the nanotubes. The structural 1D organization of the molecules inside the nanotubes is determined by X-ray diffraction coupled to DFT calculations. The MPC molecules are stacked along the tube axis, with an angle of 32°, giving rise to a 1D phase under nanoconfinement. The Raman data suggest only a very weak interaction when the molecules are confined into the nanotubes. By contrast, localized at the outer surface, a strong interaction takes place. The strength of this last interaction depends on the nanotube diameter and induces a significant curvature of the molecule ring when decreasing the NT diameter. As a consequence, the central atom (M) gets out of plane, impacting the molecule vibration properties. These results demonstrate that carbon nanotubes can play the role of nanosupport for organic molecules of interest in optoelectronic applications. As a matter of fact, they can guide their linear organization and can even bend them to an extent defined by the nanotube radius. These results open exciting perspectives for the development of new hybrid systems with tunable optical properties.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: laurent.alvarez@univ-montp2.fr. Phone: 33 467 14 35 41.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The transmission electron microscopy studies were conducted at the Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA) at the Instituto de Nanociencia de Aragon (INA)—Universidad de Zaragoza (Spain). The TEM measurements were supported by the European Union Seventh Framework Program under Grant Agreement 312483-ESTEEM2 (Integrated Infrastructure Initiative-I3). R.A. acknowledges funding from the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (FIS2013-46159-C3-3-P). This work was realized with the support of HPC@LR, a Center of Competence in High-Performance Computing from the Languedoc-Roussillon region, funded by the Languedoc-Roussillon region, Europe and Université Montpellier 2.

REFERENCES

- (1) Heutz, S.; Mitra, C.; Wu, W.; Fisher, A. J.; Kerridge, A.; Stoneham, M.; Harker, A. H.; Gardener, J.; Tseng, H. H.; Jones, T. S.; Renner, C.; Aeppli, G. Molecular Thin Films: A New Type of Magnetic Switch. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3618–3622.
- (2) Claessens, C. G.; Hahn, U.; Torres, T. Phthalocyanines: From Outstanding Electronic Properties to Emerging Applications. *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 75–97.
- (3) Imahori, H.; Umeyama, T.; Ito, S. Large π -Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1809–1818.
- (4) Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735.
- (5) Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. Covalent and Noncovalent Phthalocyanine–Carbon Nanostructure Systems: Syn-

thesis, Photoinduced Electron Transfer, and Application to Molecular Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768–6816.

(6) Kyatskaya, S.; Mascarós, J. R. G.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143–15151.

(7) Gimenez-Lopez, M. d. C.; Moro, F.; La Torre, A.; Gomez-Garcia, C. J.; Brown, P. D.; van Slageren, J.; Khlobystov, A. N. Encapsulation of Single-molecule Magnets in Carbon Nanotubes. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 407.

(8) Mativetsky, J. M.; Wang, H.; Lee, S. S.; Whittaker-Brooks, L.; Loo, Y.-L. Face-on Stacking and Enhanced Out-of-plane Hole Mobility in Graphene-templated Copper Phthalocyanine. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5319–5321.

(9) Campidelli, S.; Ballesteros, B.; Filoramo, A.; Díaz, D. D.; de la Torre, G.; Torres, T.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Kiessling, D.; Werner, F.; et al. Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via “Click Chemistry”. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11503–11509.

(10) Wang, Y.; Hu, N.; Zhou, Z.; Xu, D.; Wang, Z.; Yang, Z.; Wei, H.; Kong, E. S.-W.; Zhang, Y. Single-walled Carbon Nanotube/Cobalt Phthalocyanine Derivative Hybrid Material: Preparation, Characterization and Its Gas Sensing Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3779–3787.

(11) Ganzhorn, M.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Carbon Nanotube Nanoelectromechanical Systems as Magnetometers for Single-Molecule Magnets. *ACS Nano* **2013**, *7*, 6225–6236.

(12) Bazarnik, M.; Brede, J.; Decker, R.; Wiesendanger, R. Tailoring Molecular Self-Assembly of Magnetic Phthalocyanine Molecules on Fe- and Co-Intercalated Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11341–11349.

(13) Ragoussi, M.-E.; Katsukis, G.; Roth, A.; Malig, J.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. Electron-Donating Behavior of Few-Layer Graphene in Covalent Ensembles with Electron-Accepting Phthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4593–4598.

(14) Ince, M.; Bartelmess, J.; Kiessling, D.; Dirian, K.; Martinez-Diaz, M. V.; Torres, T.; Guldi, D. M. Immobilizing NIR Absorbing Azulenocyanines onto Single Wall Carbon Nanotubes from Charge Transfer to Photovoltaics. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1472–1480.

(15) Bartelmess, J.; Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Kiessling, D.; Campidelli, S.; Prato, M.; Torres, T.; Guldi, D. M. Phthalocyanine–Pyrene Conjugates: A Powerful Approach toward Carbon Nanotube Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16202–16211.

(16) Morozan, A.; Campidelli, S.; Filoramo, A.; Joussetme, B.; Palacin, S. Catalytic Activity of Cobalt and Iron Phthalocyanines or Porphyrins Supported on Different Carbon Nanotubes Towards Oxygen Reduction Reaction. *Carbon* **2011**, *49*, 4839–4847.

(17) Cao, R.; Thapa, R.; Kim, H.; Xu, X.; Kim, M. G.; Li, Q.; Park, N.; Liu, M.; Cho, J. Promotion of Oxygen Reduction by a Bio-inspired Tethered Iron Phthalocyanine Carbon Nanotube-based Catalyst. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2076.

(18) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Supramolecular Spin Valves. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.

(19) Lopes, M.; Candini, A.; Urdampilleta, M.; Reserbat-Plantey, A.; Bellini, V.; Klyatskaya, S.; Marty, L.; Ruben, M.; Affronte, M.; Wernsdorfer, et al. Surface-Enhanced Raman Signal for Terbium Single-Molecule Magnets Grafted on Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7531–7537.

(20) Swarbrick, J. C.; Weng, T.-C.; Schulte, K.; Khlobystov, A. N.; Glatzel, P. Electronic Structure Changes in Cobalt Phthalocyanine Due to Nanotube Encapsulation Probed Using Resonant Inelastic X-ray Scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9693–9699.

(21) Schulte, K.; Swarbrick, J. C.; Smith, N. A.; Bondino, F.; Magnano, E.; Khlobystov, A. N. Assembly of Cobalt Phthalocyanine Stacks inside Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3312–3316.

(22) Saito, T.; Ohshima, S.; Okazaki, T.; Ohmori, S.; Yumura, M.; Iijima, S. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 6153–6157.

(23) Jeanguillaume, C.; Colliex, C. Spectrum-image: The next Step in EELS Digital Acquisition and Processing. *Ultramicroscopy* **1989**, *28*, 252–257.

(24) Arenal, R.; de la Peña, F.; Stéphan, O.; Walls, M.; Tencé, M.; Loiseau, A.; Colliex, C. Extending the Analysis of EELS Spectrum-imaging Data, from Elemental to Bond Mapping in Complex Nanostructures. *Ultramicroscopy* **2008**, *109*, 32–38.

(25) Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Density-functional Method for Very Large Systems with LCAO Basis Sets. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453–461.

(26) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

(27) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.

(28) Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Ordejon, P.; Garcia, A.; Soler, J. M. Linear-scaling Ab-initio Calculations for Large and Complex Systems. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809–817.

(29) Grimme, S. Semi-empirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

(30) Ayala, P.; Arenal, R.; Ruemmel, M.; Rubio, A.; Pichler, T. The Doping of Carbon Nanotubes with Nitrogen and their Potential Applications. *Carbon* **2010**, *48*, 575–586.

(31) Ayala, P.; Arenal, R.; Loiseau, A.; Rubio, A.; Pichler, T. The Physical and Chemical Properties of Heteronanotubes. *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 1843–1885.

(32) Arenal, R.; Blase, X.; Loiseau, A. Boron-nitride and Boron-carbonitride Nanotubes: Synthesis, Characterization and Theory. *Adv. Phys.* **2010**, *59*, 101–179.

(33) Arenal, R.; De Matteis, L.; Custardoy, L.; Mayoral, A.; Tence, M.; Grazu, V.; De La Fuente, J. M.; Marquina, C.; Ibarra, M. R. Spatially-Resolved EELS Analysis of Antibody Distribution on Biofunctionalized Magnetic Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4006–4013.

(34) Alvarez, L.; Almadori, Y.; Arenal, R.; Babaa, R.; Michel, T.; Le Parc, R.; Bantignies, J. L.; Joussetme, B.; Palacin, S.; Hermet, P.; et al. Charge Transfer Evidence between Carbon Nanotubes and Encapsulated Conjugated Oligomers. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11898–11905.

(35) Bendiab, N.; Almairac, R.; Rols, S.; Aznar, R.; Sauvajol, J. L.; Mirebeau, I. Structural Determination of Iodine Localization in Single-walled Carbon Nanotube Bundles by Diffraction Methods. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 195415.

(36) Maniwa, Y.; Kumazawa, Y.; Saito, Y.; Tou, H.; Kataura, H.; Ishii, H.; Suzuki, S.; Achiba, Y.; Fujiwara, A.; Suematsu, H. Anomaly of X-ray Diffraction Profile in Single-walled Carbon Nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, L668–L670.

(37) El-Nahass, M. M.; Bahabri, F. S.; Ghamdi, A. A. A.; Al-Harbi, S. R. Structural and Transport Properties of Copper Phthalocyanine-(CuPc) Thin Films. *Egypt. J. Sol.* **2002**, *25*, 307–321.

(38) Ballirano, P.; Caminiti, R.; Ercolani, C.; Maras, A.; Orrù, M. A. X-ray Powder Diffraction Structure Reinvestigation of the α and β Forms of Cobalt Phthalocyanine and Kinetics of the $\alpha \rightarrow \beta$ Phase Transition. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12798–12807.

(39) Senthilarasu, S.; Baek, S.-J.; Chavhan, S. D.; Lee, J.; Lee, S.-H. Effect of Temperature on Stacking Orientations of Zinc Phthalocyanine Thin Films. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8*, 5414–5417.

(40) Senthilarasu, S.; Hahn, Y. B.; Lee, S.-H. Structural Analysis of Zinc Phthalocyanine(ZnPc) Thin Films: X-ray Diffraction Study. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 043512.

(41) Miller, C. W.; Sharoni, A.; Liu, G.; Colesniuc, C. N.; Fruhberger, B.; Schuller, I. K. Quantitative Structural Analysis of Organic Thin Films: An X-ray Diffraction Study. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 104113.

(42) Baranton, S.; Coutanceau, C.; Garnier, E.; Leger, J. M. How Does Alpha-FePc Catalysts Dispersed onto High Specific Surface Carbon Support Work Towards Oxygen Reduction Reaction(ORR)? *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 100–110.

(43) Kment, S.; Kluson, P.; Drobek, M.; Kuzel, R.; Gregora, I.; Kohout, M.; Hubicka, Z. Preparation of Thin Phthalocyanine Layers

and their Structural and Absorption Properties. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 5274–5279.

(44) Debnath, A. K.; Samanta, S.; Singh, A.; Aswal, D. K.; Gupta, S. K.; Yakhmi, J. V.; Deshpande, S. K.; Poswal, A. K.; Surgers, C. Growth of Iron Phthalocyanine Nanoweb and Nanobrush Using Molecular Beam Epitaxy. *Phys. E* **2008**, *41*, 154–163.

(45) Zanolim, A. A.; Volpati, D.; Olivati, C. A.; Job, A. E.; Constantino, C. J. L. Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12290–12299.

(46) Yamane, H.; Hatsui, T.; Iketaki, K.; Kaji, T.; Hiramoto, M.; Kosugi, N. Site-specific Intermolecular Interaction in Alpha-phase Crystalline Films of Phthalocyanines Studied by Soft X-ray Emission Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 034704.

(47) M. Bayliss, S.; Heutz, S.; Rumbles, G.; S. Jones, T. Thin Film Properties and Surface Morphology of Metal Free Phthalocyanine Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3673–3676.

(48) Scheidt, W. R.; Dow, W. Molecular Stereochemistry of Phthalocyanatozinc(II). *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1101–1104.

(49) Cambedouzou, J.; Pichot, V.; Rols, S.; Launois, P.; Petit, P.; Klement, R.; Kataura, H.; Almairac, R. On the Diffraction Pattern of C₆₀ Peapods. *Eur. Phys. J. B* **2004**, *42*, 31–45.

(50) Chorro, M.; Kane, G.; Alvarez, L.; Cambedouzou, J.; Paineau, E.; Rossberg, A.; Kociak, M.; Aznar, R.; Pascarelli, S.; Launois, P.; et al. 1D-confinement of Polyiodides Inside Single-wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2013**, *52*, 100–108.

(51) Alvarez, L.; Almadori, Y.; Mariot, S.; Aznar, R.; Arenal, R.; Michel, T.; Le Parc, R.; Dieudonne, P.; Jousseme, B.; Campidelli, S.; et al. New Insights on Photo-Active Molecules Within Host Carbon Nanotubes. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2013**, *8*, 28–35.

(52) Saini, G. S. S.; Sukhwinder, S.; Sarvpreet, K.; Ranjan, K.; Vasant, S.; Tripathi, S. K. Zinc Phthalocyanine Thin Film and Chemical Analyte Interaction Studies by Density Functional Theory and Vibrational Techniques. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 225006.

(53) Liu, Z.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J. Theoretical Investigation of the Molecular, Electronic Structures and Vibrational Spectra of a Series of First Transition Metal Phthalocyanines. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *67*, 1232–1246.

(54) Tackley, D. R.; Dent, G.; Ewen Smith, W. IR and Raman Assignments for Zinc Phthalocyanine from DFT Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3949–3955.

(55) Heutz, S.; Salvan, G.; Silaghi, S. D.; Jones, T. S.; Zahn, D. R. T. Raman Scattering as a Probe of Crystallinity in PTCDA and H₂Pc Single-Layer and Double-Layer Thin Film Heterostructures. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3782–3788.

(56) Szybowicz, M.; Makowiecki, J. Orientation Study of Iron Phthalocyanine(FePc) Thin Films Deposited on Silicon Substrate Investigated by Atomic Force Microscopy and Micro-Raman Spectroscopy. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 1522–1530.

(57) Basova, T. V.; Kiselev, V. G.; Schuster, B.-E.; Peisert, H.; Chassé, T. Experimental and Theoretical Investigation of Vibrational Spectra of Copper Phthalocyanine: Polarized Single-crystal Raman Spectra, Isotope Effect and DFT Calculations. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 2080–2087.

9.3 Conclusion

Nous avons considéré deux modèles structuraux pour l'étude de l'interaction nanotube/phthalocyanine : (i) un modèle d'encapsulation des phthalocyanines à l'intérieur des nanotubes de carbone et (ii) un modèle en empilement π des phthalocyanines sur les parois externes des nanotubes de carbone.

Pour le modèle d'encapsulation, l'énergie de liaison du système a été calculée en changeant l'angle d'inclinaison des molécules de phthalocyanine par rapport à l'axe du nanotube de carbone. Les calculs ont montré que les phthalocyanines s'empilent l'une après l'autre avec une distance intermoléculaire de 12.8 Å et un angle d'inclinaison de 32° par rapport à l'axe du nanotube (figure (9.1)). Ceci est en bon accord avec les données expérimentales de microscopie électronique et de diffraction X postulant un empilement unidimensionnel de ces molécules qui résulte d'un effet de confinement à l'intérieur du nanotube de carbone.

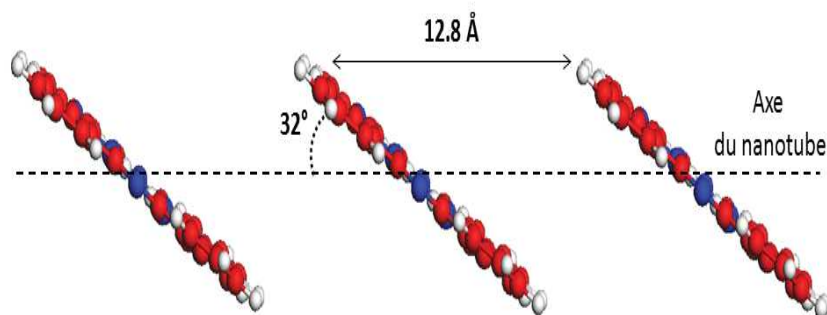


FIGURE 9.1 – Empilement unidimensionnel des phthalocyanines encapsulées.

Les résultats expérimentaux de diffusion Raman ont montré une forte interaction dans le cas de l'empilement en π des molécules de phthalocyanine sur les nanotubes de carbone, au contraire du cas de l'encapsulation où le spectre Raman total se présentait comme une superposition des spectres Raman des molécules et du nanotube. Les calculs DFT de minimisation d'énergie effectués sur les systèmes en empilement π des phthalocyanines ont démontré une courbure importante de la structure des molécules qui viennent reproduire la courbure de la paroi des nanotubes. Cette courbure est caractérisée par un angle de 154° au lieu de 180° (molécule plane) pour la molécule isolée. Ces calculs ont aussi montré que les interactions de type van der Waals sont responsables de faire sortir l'atome central du plan de la molécule qui se rapproche plus de la paroi du nanotube, ce qui fait qu'il ne participe plus à la vibration de la molécule.

Les changements structuraux des phthalocyanines π -stackées obtenus par les calculs DFT sont en bon accord avec les conclusions tirées des spectres Raman expérimentaux validant qu'en effet l'interaction entre les phthalocyanines et le nanotube est plus importante

pour le π -stacking que pour l'encapsulation.

Les informations structurales tirées de ces calculs permettent de construire les structures optimales nécessaires à la construction des modèles dynamiques des systèmes nanotubes de carbone/molécules de phthalocyanine dans le but d'étudier théoriquement leurs propriétés vibrationnelles. Ce travail sera fait prochainement car nous avons préféré utiliser le temps de calcul pour l'encapsulation des oligothiophènes, sujet principal de cette thèse.

Conclusion générale

Afin d'avancer sur la compréhension des propriétés physiques d'oligomères conducteurs encapsulés dans les nanotubes de carbone (SWNT), l'objectif initial de cette thèse était de développer la modélisation des spectres vibrationnels de nanotubes hybrides en fonction de la taille de la matrice de confinement et de les confronter aux données expérimentales obtenues. Il est rapidement apparu que la détermination du modèle dynamique d'un nanotube hybride représentait en soi un objectif ambitieux. Notre choix s'est porté ensuite sur la modélisation des données infrarouge, plus accessible en temps de calcul que la modélisation des spectres Raman résonnant.

Dans ce manuscrit, la première partie a permis d'introduire des généralités sur les nanotubes et leurs propriétés vibrationnelles ainsi que de présenter une étude bibliographique sur leur fonctionnalisation non covalente.

Dans la seconde partie, j'ai choisi de présenter en détails les différents aspects théoriques nécessaires à la modélisation de la dynamique des systèmes hybrides, car ce travail correspond au cœur de mon activité de recherche pendant ces trois années.

Je présente ensuite dans la troisième partie les résultats que j'ai obtenu concernant l'étude de l'encapsulation des diméthyl-quaterthiophènes dans des SWNTs (4T@SWNT). Le grand nombre d'atomes constituait l'obstacle majeur pour l'étude théorique de ces systèmes, ce qui m'a amené à essayer plusieurs approches. Dans un premier temps, une approche hybride combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité et la dynamique moléculaire a été mise en place pour construire le modèle dynamique des systèmes 4T@SWNT. Les programmes nécessaires à la construction de la matrice dynamique du système hybride à partir de ses sous-systèmes ont été développés. Bien que l'introduction de la dynamique moléculaire (temps de calcul en N^2 , où N est le nombre d'atomes du système) a permis de faire d'importantes économies sur le temps de calcul, cette méthode n'arrivait pas à bien décrire la dynamique des systèmes 4T@SWNT. Par conséquent, une approche s'appuyant purement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (temps de calcul en N^3) a été considérée. Dans ce cas, l'étude s'est faite sur deux étapes :

- Plusieurs calculs de minimisation d'énergie, prenant en compte les interactions dispersives, ont été effectués sur des systèmes 4T@SWNT en fonction du diamètre des nanotubes ainsi que du nombre d'oligothiophènes encapsulés. Ceci a permis de déterminer les

paramètres structuraux optimaux caractérisant l'organisation moléculaire des systèmes 4T@SWNT. De plus, un effet de confinement en fonction du diamètre des nanotubes a été mis en évidence en raisonnant sur les torsions de cycles des oligthiophènes encapsulés.

- La modélisation des spectres infrarouges des 4T@SWNT a été effectuée en procédant au calcul des phonons avec le code SIESTA proposé en licence GPL, et en développant les programmes nécessaires au calcul de la réponse infrarouge. De plus, comme je l'ai rappelé dans la partie traitant de la théorie de l'infrarouge, la modélisation de cette réponse repose sur la connaissance des charges des atomes. Ici, l'utilisation des tenseurs de charges effectives de Born est prohibitive au niveau du temps de calcul. Ainsi, j'ai considéré plusieurs modèles de charges statiques et la confrontation avec l'expérience a montré que le modèle de Bader était le plus approprié. Parallèlement au développement des modélisations, j'ai réalisé des expériences de spectroscopie infrarouge sur des échantillons synthétisés dans le cadre de la thèse d'Ana Carolina Selvati entre notre laboratoire et l'institut Laue-Langevin. La comparaison entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales a permis :

- 1) d'identifier les bandes infrarouges des nanotubes hybrides.
- 2) de montrer que la dynamique infrarouge des nanotubes bruts est très significativement modifiée par l'encapsulation des oligmères conducteurs.
- 3) de montrer que la brisure de symétrie introduite par l'encapsulation, et l'empilement en π , conduit à une exaltation importante des modes radiaux infrarouges des nanotubes.
- 4) d'identifier un effet de dopage de type n par le décalage vers les basses fréquences des modes radiaux des nanotubes hybrides par rapport aux nanotubes bruts, et ceci quel que soit leur diamètre.
- 5) de montrer que le couplage entre les molécules encapsulées est négligeable.
- 6) de montrer que l'effet de courbure sur l'interaction entre la molécule et la paroi du nanotube n'est pas déterminant. Ainsi, les signatures infrarouges des nanotubes hybrides sont comparables entre le cas de l'encapsulation et l'empilement en π pour un diamètre donné.
- 7) d'identifier pour la première fois l'effet du diamètre sur les modes radiaux infrarouges des nanotubes.

De part les résultats obtenus, l'approche se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisée dans ce travail va permettre des perspectives à court terme que l'on peut déjà discuter. En effet, les données obtenues à partir des calculs vont servir à paramétrer un nouveau champ de force permettant de traiter un système 4T@SWNT dans sa globalité. Ceci permettrait de diminuer considérablement le temps de calcul qui est toujours l'obstacle rencontré pour l'étude des 4T@SWNT, à cause de leur taille. Ainsi, plusieurs effets pourront être étudiés et une analyse systématique plus complète pourra aboutir. Par exemple, la paramétrisation d'un champ de force ouvrira la possibilité de

traiter une gamme plus large de diamètres des nanotubes et parallèlement un nombre plus grand des oligothiophènes encapsulés, en mettant toujours l'accent sur les interactions nanotubes/oligothiophène et inter-oligothiophène qui peuvent devenir plus importantes dans ce cas. D'autres facteurs comme la chiralité ou la longueur des nanotubes pourront être abordés. L'idée générale est la suivante : puisque la plupart des champs de force prédéfinis dans la littérature contiennent déjà les paramètres du carbone et de l'hydrogène, la tâche à accomplir est de paramétrer le soufre pour ainsi avoir tous les constituants du système 4T@SWNT. Ceci pourrait se faire en considérant un potentiel de Tersoff[247, 248], par exemple, qui donne déjà des résultats très satisfaisants pour les nanotubes de carbone bruts.

Sur un autre plan, ce travail de thèse a aussi porté sur l'encapsulation et l'empilement en π des molécules de phthalocyanine. Par l'intermédiaire d'une étude énergétique se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, j'ai montré l'effet de l'encapsulation sur l'organisation moléculaire des phthalocyanines en déterminant les angles d'inclinaison par rapport à l'axe du nanotube et les distances intermoléculaires des phthalocyanines. D'un autre côté, les calculs effectués dans le cas de l'empilement en π ont mis en évidence les changements structuraux des phthalocyanines à cause de l'interaction avec les parois externes des nanotubes. Compte tenu de ces résultats, nous pourrions procéder à la modélisation de la dynamique de quelques systèmes modèles qui, comme dans le cas des oligothiophènes, pourront servir de référence pour la construction d'un champ de force permettant des études quantitatives des systèmes nanotube de carbone/phthalocyanine.

Annexes

Annexe A :
Spectroscopie de diffusion Raman :
modèle non résonnant

.1 Introduction

En 1928, Raman et Krishnan, dans une série d'expériences sur la diffusion de la lumière dans les liquides, ont observé qu'une très faible fraction de la lumière diffusée subissait un changement de fréquence par rapport à la lumière incidente [249, 250]¹. La même année, le même effet a été observé par Landsberg et Mandelstam sur le quartz [251]. Cet effet, maintenant connu sous le nom de diffusion Raman, permet alors d'observer des différences d'énergie qui sont de l'ordre de grandeur des niveaux vibrationnels des molécules.

En spectroscopie Raman, l'intensité d'une raie Raman ne dépend pas de la variation du moment dipolaire comme c'est le cas en spectroscopie infrarouge, mais de la variation de la polarisabilité sous l'influence des vibrations. Ainsi, puisque les règles de sélection de ces deux spectroscopies sont différentes, il arrive souvent que l'on observe, dans les spectres Raman d'une molécule ou d'un cristal moléculaire, des raies qui sont interdites en infrarouge. Par conséquent, la spectroscopie de diffusion Raman constitue une technique complémentaire de la spectroscopie d'absorption infrarouge dans la compréhension de la dynamique vibrationnelle des matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler brièvement le principe de la spectroscopie de diffusion Raman ainsi que la position du problème. Ensuite, en utilisant une approche semi-empirique, nous donnerons l'expression de la section efficace différentielle de diffusion, qui représente une caractéristique du milieu qu'on étudie, en fonction des fréquences et des vecteurs propres issus de la diagonalisation de la matrice dynamique. Enfin, nous présenterons une méthode de calcul des spectres Raman basée sur le modèle de polarisabilité des liaisons [252, 253]. Dans cette méthode, la position des raies Raman est calculée par l'intermédiaire de la matrice dynamique qui est déterminée à partir des premiers principes, tandis que l'intensité des raies est calculée par le modèle de polarisabilité des liaisons.

.2 Principe et position du problème

Considérons un milieu sur lequel arrive une onde plane monochromatique incidente de vecteur d'onde \mathbf{k}_i et de fréquence ω_i . Contrairement à la spectroscopie infrarouge, nous admettrons que cette fréquence est nettement plus importante que les fréquences des excitations que nous voulons étudier. On désire calculer l'intensité du rayonnement diffusé (cf. figure 2). Dans le formalisme présenté dans ce chapitre, nous adopterons une approche semi-empirique et nous prendrons en compte qu'en Raman la diffusion est incohérente : les ondes diffusées par le matériau n'ont aucun accord entre leur phase. Dans ces conditions,

1. Soulignons pour la petite histoire que cet effet a été découvert en premier par le Pr. J. Cabannes à Montpellier.

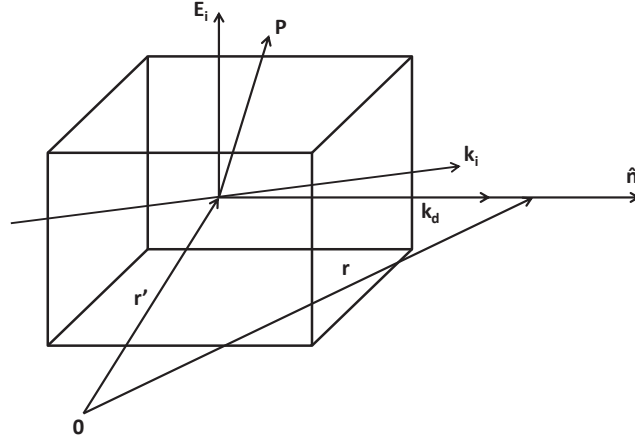


FIGURE 2 – Définition des notations.

sous l'action du champ électrique incident,

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^0 e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)}, \quad (1)$$

le milieu se polarise et la polarisation induite par le champ incident est donnée par :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_i = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_i^0 e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)}, \quad (2)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

Les lois de l'électromagnétisme nous disent que l'équation de propagation du potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ s'écrit, dans la jauge de Lorentz :

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (3)$$

où μ_0 , c et $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$ sont respectivement la perméabilité magnétique du vide, la célérité de la lumière et la dérivée de \mathbf{P} au point \mathbf{r} à l'instant t pris dans le référentiel du laboratoire. La solution générale de l'équation de propagation (3) est alors de la forme [254] :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\delta(t - t' - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{c})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\partial \mathbf{P}(\mathbf{r}', t')}{\partial t'} dt' d^3 \mathbf{r}', \quad (4)$$

où $\mathbf{P}(\mathbf{r}', t')$ est la polarisation macroscopique qui est en fait une valeur moyenne prise sur

un volume $\Delta\mathcal{V}$ de la polarisation microscopique \mathbf{P}_m du milieu telle que :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Delta\mathcal{V}(\mathbf{r})} \int_{\Delta\mathcal{V}(\mathbf{r})} \mathbf{P}_m(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'. \quad (5)$$

La polarisation microscopique est donnée par :

$$\mathbf{P}_m(\mathbf{r}, t) = \sum_{\kappa} q(\kappa) \mathbf{u}(\kappa; t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^0(\kappa)) \quad (6)$$

où $\mathbf{u}(\kappa)$ est le déplacement de la charge $q(\kappa)$ par rapport à la position d'équilibre $\mathbf{r}^0(\kappa)$. La connaissance du potentiel vecteur permet alors de calculer le flux d'énergie diffusée et permet ainsi de déterminer la section efficace différentielle qui est une caractéristique du milieu qu'on étudie et qui représente la grandeur mesurée lors d'une expérience de spectroscopie de diffusion Raman.

.3 Expression de la section efficace différentielle de diffusion

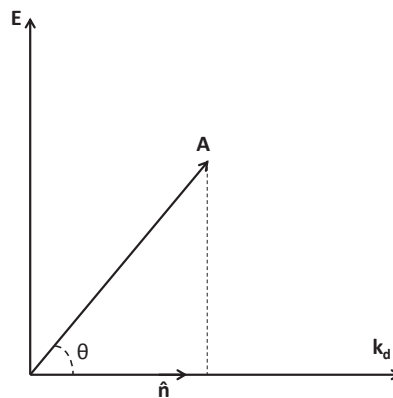


FIGURE 3 – Représentation des vecteurs.

Loin de la source, on peut considérer l'onde diffusée comme localement plane. Dans ces conditions, on montre que le champ électrique \mathbf{E}_d et le champ d'excitation magnétique

\mathbf{H}_d sont respectivement donnés par les relations :

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}, t) = i\omega_d [\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \hat{\mathbf{n}} \cdot (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t))], \quad (7)$$

$$\mathbf{H}_d(\mathbf{r}, t) = i \frac{\mathbf{k}_d}{\mu_0} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad (8)$$

où $\hat{\mathbf{n}}$ est un vecteur unitaire colinéaire à \mathbf{k}_d (cf. figure 3). Si θ est l'angle entre le potentiel vecteur \mathbf{A} et \mathbf{k}_d , alors l'expression du vecteur de Poynting est :

$$\mathcal{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_d \times \mathbf{H}_d = \frac{1}{\mu_0} \frac{\omega_d^2}{c} \sin^2\theta |\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)|^2 \hat{\mathbf{n}}. \quad (9)$$

La valeur moyenne du vecteur de Poynting est définie par

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \mathcal{P}_T(\mathbf{r}, t) dt, \quad (10)$$

où $\mathcal{P}_T(\mathbf{r}, t)$ est égal à [255, 256] :

$$\mathcal{P}_T(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) & \text{pour } -T < t < +T \\ 0 & \text{autrement.} \end{cases} \quad (11)$$

Si on définit maintenant la transformée de Fourier de $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ par :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (12)$$

et si on pose,

$$\mathbf{p}_0 = \frac{1}{\mu_0} \frac{\omega_d^2}{c} \sin^2\theta \hat{\mathbf{n}}, \quad (13)$$

alors la valeur moyenne du vecteur de Poynting est de la forme :

$$\langle \mathcal{P}(\mathbf{r}, t) \rangle = \mathbf{p}_0 \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, \omega') e^{i\omega' t} d\omega', \quad (14)$$

$$= \mathbf{p}_0 \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) d\omega, \quad (15)$$

où la quantité,

$$G(\omega) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \left[\frac{1}{2T} 2\pi |\mathbf{A}_T(\mathbf{r}, \omega)|^2 \right], \quad (16)$$

est la densité spectrale du rayonnement diffusé. Cependant, on introduit aussi parfois la

fonction d'auto-corrélation $\langle \mathbf{A}_T^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle$ qui est égale successivement à :

$$\langle \mathbf{A}_T^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \mathbf{A}_T^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, t + \tau) dt, \quad (17)$$

$$= \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{A}_T^*(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, \omega') e^{-i\omega't - i\omega'\tau} d\omega', \quad (18)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega, \quad (19)$$

pour représenter $G(\omega)$. En effet, on remarque qu'en prenant la transformée de Fourier de (19), la densité spectrale du rayonnement diffusé peut aussi se mettre sous la forme :

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{A}_T^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}_T(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle e^{i\omega\tau} d\tau. \quad (20)$$

Ainsi, l'énergie diffusée comprise entre ω et $\omega + d\omega$ et passant au travers de la surface $d\mathbf{S}$ peut s'écrire comme :

$$d^2\phi_d = \mathbf{p}_0 d\mathbf{S} G(\omega_d) d\omega_d \quad (21)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\mu_0} \frac{\omega_d^2}{c} \sin^2\theta \hat{\mathbf{n}} \cdot d\mathbf{S} d\omega_d \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{A}^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle e^{i\omega_d\tau} d\tau. \quad (22)$$

Or, comme par définition, l'angle solide $d\Omega$ sous lequel on voit la surface $d\mathbf{S}$ est :

$$d\Omega = \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot d\mathbf{S}}{r^2}, \quad (23)$$

et que le flux d'énergie incident moyen par unité de surface est :

$$\phi_i = \frac{1}{2} \epsilon_0 c |\mathbf{E}_i^0|^2, \quad (24)$$

la section efficace différentielle de diffusion s'écrit finalement comme :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_d} &= \frac{\omega_i}{\omega_d} \frac{1}{\phi_i} \frac{d^2\phi_d}{d\Omega d\omega_d} \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\omega_i}{\omega_d} \sin^2\theta \frac{r^2}{|\mathbf{E}_i^0|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \mathbf{A}^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{A}(\mathbf{r}, t + \tau) \rangle e^{i\omega_d\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (25)$$

.4 Calcul microscopique

Dans l'approximation harmonique, les fluctuations du tenseur de susceptibilité peuvent être exprimées sous la forme d'une série en fonction des coordonnées normales Q_s du mode s . Cependant, comme les coordonnées normales sont simplement une combinaison linéaire des déplacements $u_\delta(\kappa)$ des noyaux, les fluctuations de la susceptibilité électrique peuvent

être exprimées directement en terme de $u_\alpha(\kappa)$ selon :

$$\delta\chi_{\alpha\gamma}(\mathbf{r}(\kappa), t') = \sum_{\delta} \chi_{\alpha\gamma,\delta}(\kappa) u_\delta(\kappa; t'), \quad (26)$$

où

$$\chi_{\alpha\gamma,\delta}(\kappa) = \left(\frac{\partial\chi_{\alpha\gamma}(\kappa)}{\partial u_\delta(\kappa)} \right)_0, \quad (27)$$

et $u_\delta(\kappa; t')$ est un opérateur qui s'écrit, en termes des opérateurs de création (a_s^\dagger) et d'annihilation (a_s) du mode s , de la manière suivante :

$$u_\delta(\kappa; t') = \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \left[\frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} a_s e^{-i\omega_s t'} + \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} a_s^\dagger e^{i\omega_s t'} \right], \quad (28)$$

où m_κ , ω_s et $e_\delta(\kappa|s)$ désignent respectivement la masse du noyau κ , la fréquence propre et la $(\delta\kappa)$ -ième composante du vecteur propre du mode s .

Dans ces conditions, les fluctuations de la polarisabilité peuvent maintenant s'écrire comme :

$$\delta\mathbf{P}(\mathbf{r}(\kappa), t') = \epsilon_0 \delta\chi(\mathbf{r}(\kappa), t') \mathbf{E}_i^0 e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r}(\kappa) - \omega_i t')}, \quad (29)$$

et l'expression du potentiel vecteur, créé par les fluctuations de la polarisabilité, devient :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} \Delta \mathcal{V} \sum_{\kappa} \int \frac{\delta(t - t' - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}(\kappa)|}{c})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}(\kappa)|} \frac{\partial \delta\mathbf{P}(\mathbf{r}(\kappa), t')}{\partial t'} dt'. \quad (30)$$

En introduisant les équations (26) et (28) dans (29), les fluctuations de la polarisabilité peuvent s'écrire comme [257] :

$$\delta P_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t') = \epsilon_0 |\mathbf{E}_i^0| \sum_{\gamma,\delta} \chi_{\alpha\gamma,\delta} w_\gamma \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}(\kappa)} \left[a_s e^{-i(\omega_i + \omega_s)t'} + a_s^\dagger e^{-i(\omega_i - \omega_s)t'} \right], \quad (31)$$

où le vecteur $\mathbf{w} = \frac{\mathbf{E}_i^0}{|\mathbf{E}_i^0|}$ donne la polarisation de l'onde incidente. La dérivation de (31) par rapport au temps t' , nous conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta P_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t')}{\partial t'} &= \epsilon_0 |\mathbf{E}_i^0| \sum_{\gamma,\delta} \chi_{\alpha\gamma,\delta} w_\gamma \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}(\kappa)} \\ &\quad \left[-i(\omega_i + \omega_s) a_s e^{-i(\omega_i + \omega_s)t'} - i(\omega_i - \omega_s) a_s^\dagger e^{-i(\omega_i - \omega_s)t'} \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Or d'après (4), c'est la valeur retardée de $\frac{\partial \delta P_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t')}{\partial t'}$ à l'instant $t' = t - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}(\kappa)|}{c}$ qu'on

doit calculer. On obtient :

$$\left(\frac{\partial \delta P_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t')}{\partial t'}\right)_{t'=t-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}(\kappa)|}{c}} = -i\epsilon_0 |\mathbf{E}_i^0| \sum_{\gamma, \delta} \chi_{\alpha\gamma, \delta} w_\gamma \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}(\kappa)} \left[a_s \omega_d^+ e^{-i\omega_d^+ t + i\omega_d^+ \frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}(\kappa)|}{c}} + a_s^\dagger \omega_d^- e^{-i\omega_d^- t + i\omega_d^- \frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}(\kappa)|}{c}} \right], \quad (33)$$

où nous avons posé :

$$\omega_d^\pm = \omega_i \pm \omega_s. \quad (34)$$

Si la source est loin du détecteur alors on peut écrire que $|\mathbf{r}(\kappa)| \ll |\mathbf{r}|$, et on a :

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}(\kappa)| \approx r - \frac{\mathbf{r}}{r} \mathbf{r}(\kappa). \quad (35)$$

En posant $\mathbf{k}_d^\pm = \frac{\omega_d^\pm}{c} \frac{\mathbf{r}}{r}$, l'équation (33) devient :

$$\left(\frac{\partial \delta P_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t')}{\partial t'}\right)_{t'=t-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}(\kappa)|}{c}} = -i\epsilon_0 |\mathbf{E}_i^0| \sum_{\gamma, \delta} \chi_{\alpha\gamma, \delta} w_\gamma \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} \left[a_s \omega_d^+ e^{-i\omega_d^+ t + i\mathbf{k}_d^+ \mathbf{r} + i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d^+) \mathbf{r}(\kappa)} + a_s^\dagger \omega_d^- e^{-i\omega_d^- t + i\mathbf{k}_d^- \mathbf{r} + i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d^-) \mathbf{r}(\kappa)} \right]. \quad (36)$$

En reportant l'expression (36) dans l'équation (30), le potentiel vecteur s'écrit finalement :

$$A_\alpha(\mathbf{r}(\kappa), t) = -\frac{i}{4\pi c^2 r} |\mathbf{E}_i^0| \sum_{\gamma, \delta, \kappa} \chi_{\alpha\gamma, \delta} w_\gamma \sum_s \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} \left[a_s \omega_d^+ e^{-i\omega_d^+ t + i\mathbf{k}_d^+ \mathbf{r} + i\mathbf{q}_d^+ \mathbf{r}(\kappa)} + a_s^\dagger \omega_d^- e^{-i\omega_d^- t + i\mathbf{k}_d^- \mathbf{r} + i\mathbf{q}_d^- \mathbf{r}(\kappa)} \right], \quad (37)$$

où nous avons posé :

$$\mathbf{q}_d^\pm = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_d^\pm. \quad (38)$$

Afin de connaître la section efficace différentielle de diffusion, nous devons calculer la fonction d'autocorrélation $\langle A_\alpha^*(\mathbf{r}(\kappa), t) A_\beta(\mathbf{r}(\kappa), t + \tau) \rangle$. Celle-ci s'effectue en tenant compte des valeurs moyennes des opérateurs création et annihilation. Comme seuls les termes non nuls sont de la forme :

$$\langle a_s a_{s'}^\dagger \rangle = \delta_{ss'} (n_s + 1), \quad (39)$$

$$\langle a_s^\dagger a_{s'} \rangle = \delta_{ss'} n_s, \quad (40)$$

où n_s est le facteur de Bose-Einstein tel que :

$$n_s = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s} - 1}, \quad (41)$$

on obtient :

$$\langle A_\alpha^*(\mathbf{r}(\kappa), t) A_\beta(\mathbf{r}(\kappa), t + \tau) \rangle = \frac{\hbar}{16c^4\pi^2r^2} |\mathbf{E}_i^0|^2 \sum_{\gamma, \delta, \kappa} \sum_{\lambda, \eta, \kappa'} \chi_{\alpha\gamma, \delta}(\kappa) \chi_{\beta\lambda, \eta}(\kappa') w_\gamma w_\lambda \sum_s \sqrt{\frac{1}{2\omega_s}} \frac{e_\delta(\kappa|s)}{\sqrt{m_\kappa}} \frac{e_\eta(\kappa'|s)}{\sqrt{m_{\kappa'}}} \left[n_s \omega_d^{+2} e^{-i\omega_d^+ \tau - i\mathbf{q}_d^+ \cdot (\mathbf{r}(\kappa) - \mathbf{r}(\kappa'))} + (n_s + 1) \omega_d^{-2} e^{-i\omega_d^- \tau - i\mathbf{q}_d^- \cdot (\mathbf{r}(\kappa') - \mathbf{r}(\kappa))} \right], \quad (42)$$

La densité spectrale du rayonnement diffusé, $G(\omega)$, s'obtient alors simplement en prenant la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $\langle A_\alpha^*(\mathbf{r}(\kappa), t) A_\beta(\mathbf{r}(\kappa), t + \tau) \rangle$ (équation (20)) :

$$G(\omega) = \sum_\alpha \sum_\beta v_\alpha v_\beta \int_{-\infty}^{+\infty} \langle A_\alpha^*(\mathbf{r}(\kappa), t) A_\beta(\mathbf{r}(\kappa), t + \tau) \rangle e^{i\omega_d \tau} d\tau. \quad (43)$$

Lors de l'intégration par rapport à τ , les deux termes entre crochets vont donner une contribution en $2\pi\delta(\omega_d^\pm - \omega)$. Il s'ensuit, d'après les équations (34) et (38), qu'on peut alors remplacer ω_d^\pm par ω et \mathbf{q}_d^\pm par \mathbf{q} . Dans ces conditions, $G(\omega)$ est donné par :

$$G(\omega) = \frac{\hbar\omega_d^2}{8c^4\pi r^2} |\mathbf{E}_i^0|^2 \sum_s \sum_{\alpha, \gamma, \beta, \lambda} v_\alpha v_\beta a_{\alpha\gamma}^*(s) a_{\beta\lambda}(s) w_\gamma w_\lambda \sqrt{\frac{1}{2\omega_s}} \left[n_s \delta(\omega + \omega_s) + (n_s + 1) \delta(\omega - \omega_s) \right], \quad (44)$$

où

$$a_{\alpha\gamma}(s) = \sum_{\delta, \kappa} \frac{\chi_{\alpha\gamma, \delta}(\kappa)}{\sqrt{m_\kappa}} e_\delta(\kappa|s) e^{i\mathbf{q}_d \cdot \mathbf{r}(\kappa)}. \quad (45)$$

Si on pose que :

$$\omega = \omega_i - \omega_d, \quad (46)$$

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \quad (47)$$

alors on obtient les relations suivantes :

$$\omega_d - \omega_d^+ = -\omega - \omega_s, \quad (48)$$

$$\omega_d - \omega_d^- = -\omega + \omega_s, \quad (49)$$

$$n_s \delta(\omega + \omega_s) = -[n(\omega) + 1] \delta(\omega + \omega_s), \quad (50)$$

et l'expression de $G(\omega)$ se simplifie en [257] :

$$G(\omega) = \frac{\hbar\omega_d^2}{8c^4\pi r^2} |\mathbf{E}_i^0|^2 [n(\omega) + 1] \sum_{\alpha, \gamma, \beta, \lambda} v_\alpha v_\beta I_{\alpha\gamma\beta\lambda}(\omega) w_\gamma w_\lambda, \quad (51)$$

où

$$I_{\alpha\gamma\beta\lambda}(\omega) = \sum_s a_{\alpha\gamma}^*(s) a_{\beta\lambda}(s) \frac{1}{2\omega_s} \left[\delta(\omega - \omega_s) - \delta(\omega + \omega_s) \right]. \quad (52)$$

Finalement, d'après (25), la section efficace différentielle de diffusion s'écrit [258, 259] (avec $\theta = \pi/2$) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_d} = \frac{\hbar}{8\pi^2 c^4} \omega_d^3 \omega_i [n(\omega) + 1] \sum_{\alpha,\gamma,\beta,\lambda} v_\alpha v_\beta I_{\alpha\gamma\beta\lambda}(\omega) w_\gamma w_\lambda. \quad (53)$$

D'après les équations (45), (52) et (53), on constate que l'intensité diffusée contient deux types de contributions :

- Une contribution proportionnelle à $\delta(\omega - \omega_s)$ qui correspond au processus Raman Stokes, et pour lequel les photons sont diffusés avec une fréquence inférieure à celle des photons incidents ($\omega_d < \omega_i$). L'intensité Stokes, I_S , est proportionnelle au facteur de population thermique $n(\omega) + 1$.
- Une contribution proportionnelle à $\delta(\omega + \omega_s)$ qui correspond au processus de diffusion Raman anti-Stokes. Dans ce cas, les photons sont diffusés avec une fréquence supérieure à celle des photons incidents ($\omega_d > \omega_i$), et l'intensité anti-Stokes, I_{AS} , est proportionnelle à $n(\omega)$.

Dans ces conditions, sur un spectre de diffusion Raman, les raies Raman sont positionnées symétriquement de part et d'autre de la raie Rayleigh pour laquelle ($\omega_i = \omega_d$), et le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes est déterminé par le facteur de Boltzmann [255] :

$$\frac{I_{AS}(\omega)}{I_S(\omega)} = \frac{n(\omega)}{n(\omega) + 1} = e^{-\beta\hbar\omega}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (54)$$

où k_B et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température de l'échantillon.

.5 Principe de la modélisation d'un spectre Raman

Pour modéliser le spectre de diffusion Raman d'un matériau, il faut calculer la section efficace différentielle de diffusion donnée par la relation (53). On remarque que cette expression est une fonction des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice dynamique, ainsi que des coefficients $\chi_{\alpha\gamma,\delta}$ qui sont reliés aux fluctuations de polarisation due aux mouvements atomiques. Nous avons vu au chapitre 4 comment calculer la matrice dynamique à partir des premiers principes. Par conséquent, afin de modéliser le spectre de diffusion Raman des matériaux, il reste à déterminer les dérivées du tenseur de polarisabilité par rapport aux déplacements atomiques. Dans ce contexte, nous avons utilisé le modèle de polarisabilité des liaisons [252, 253] pour calculer l'intensité des

raies des spectres de diffusion Raman dans un processus non résonnant, c'est à dire en supposant que l'énergie d'excitation est très petite par rapport aux énergies des transitions électroniques du matériau étudié.

Le modèle de polarisabilité des liaisons a été appliqué avec succès dans le calcul de l'intensité des spectres de diffusion Raman non-résonnant d'une grande variété de systèmes [258, 259, 260, 261]. Dans cette approche, la polarisation est définie en termes de contribution des liaisons les plus proches, telle que [262] :

$$\chi_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{3}(\alpha_l + 2\alpha_p)\delta_{\alpha\beta} + (\alpha_l - \alpha_p)\left(\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right), \quad (55)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est le vecteur unitaire suivant le vecteur \mathbf{r} qui relie les atomes κ et κ' liés par la liaison de longueur r . Les paramètres α_l et α_p correspondent respectivement à la polarisabilité longitudinale et perpendiculaire des liaisons.

Dans ce modèle, les paramètres de polarisabilité des liaisons, α_l et α_p , sont fonctions uniquement de la longueur r des liaisons. Ainsi, les dérivées de la polarisabilité des liaisons, $\chi_{\alpha\beta,\gamma}(\kappa)$, par rapport au déplacement de l'atome κ sont données par [262] :

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta,\gamma}(\kappa) = \sum_{\kappa'} \frac{1}{3}(\alpha'_p + 2\alpha'_l)\delta_{\alpha\beta}\hat{r}_\gamma + (\alpha'_l - \alpha'_p)\left(\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right)\hat{r}_\gamma \\ + \frac{\alpha_l + \alpha_p}{r}\left(\delta_{\alpha\gamma}\hat{r}_\beta + \delta_{\beta\gamma}\hat{r}_\alpha - 2\hat{r}_\alpha\hat{r}_\beta\hat{r}_\gamma\right), \end{aligned} \quad (56)$$

où α'_l et α'_p sont les dérivées des paramètres de polarisabilité des liaisons par rapport à la longueur des liaisons prises à la distance d'équilibre, tels que :

$$\alpha'_l = \left(\frac{\partial\alpha_l}{\partial r}\right)_0, \quad (57)$$

et

$$\alpha'_p = \left(\frac{\partial\alpha_p}{\partial r}\right)_0. \quad (58)$$

Par conséquent, quand un seul type de liaison apparaît, le modèle de polarisabilité des liaisons est complètement défini par les trois paramètres suivants :

$$\bar{\alpha} = 2\alpha'_p + \alpha'_l, \quad (59)$$

$$\bar{\beta} = \alpha'_l + \alpha'_p, \quad (60)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{\alpha_l - \alpha_p}{r}. \quad (61)$$

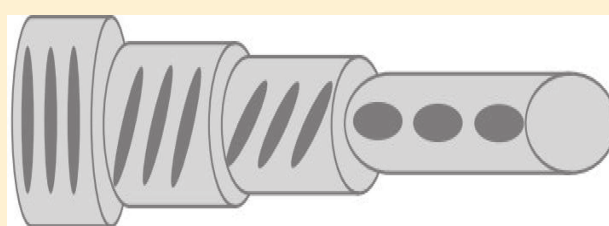
En pratique, ces trois paramètres, qui contrôlent l'intensité des raies Raman, sont ajustés par rapport au spectre expérimental ou par rapport à des données dérivées de calculs *ab initio*.

Annexe B :
Etude théorique des spectres Raman
des *peapods* $C_{70}@SWNT$

Theoretical Study of the Raman Spectra of C₇₀ Fullerene Carbon Peapods

F. Fergani,[†] H. Chadli,^{†,‡} A. Belhboub,[†] P. Hermet,[§] and A. Rahmani^{*,†}[†]Laboratoire d'Etude des Matériaux Avancés et Applications (LEM2A), Université Moulay Ismail, Faculté des Sciences, BP 11201, Zitoune, 50000 Meknès, Morocco[‡]Faculté Polydisciplinaire, BP 512, Boutalamine, 52000 Errachidia, Morocco[§]Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1, Université Montpellier 2, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

ABSTRACT: This work focuses on the hybrid system between C₇₀ and a carbon nanotube (C₇₀ peapod) where the encapsulated C₇₀ peas and the nanotube pod are bonded through van der Waals interactions. The nonresonant Raman spectra of these nanomaterials were calculated in the framework of the bond-polarizability model combined with the spectral moment method. The optimal configurations of C₇₀ molecules are derived using a convenient Lennard-Jones potential. We find that increasing the nanotube diameter leads to three successive configurations: lying, tilted, or standing alignments of C₇₀ molecules along the nanotube axis. The changes of the Raman spectra as a function of the configuration of the C₇₀ molecules inside the nanotubes are identified. The nanotube chirality and diameter effects on the Raman-active modes in peapods with different C₇₀ filling factors are studied. This work provides benchmark theoretical results to understand the experimental Raman spectra of C₇₀ fullerene peapods.



I. INTRODUCTION

Smith et al.^{1,2} discovered encapsulated C₆₀ fullerene inside single-walled carbon nanotubes (SWNTs) synthesized by a laser-oven technique.³ Since then, various other fullerenes (C₇₀, C₇₆, and C₈₄) and metallofullerenes have been encapsulated in SWNTs, as clearly evidenced by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) experiments.^{4–7} The resulting structures, molecular arrays of fullerenes in SWNTs known as peapods, have generated a lot of interest for future electronic applications. Filling SWNTs with fullerenes can also change their mechanical properties, e.g., softening the vibrational modes,^{8,9} which is interesting for the fabrication of nano-electromechanical devices. Thus, these materials represent a new class of hybrid systems between fullerenes and SWNTs where the encapsulated molecules (the peas) and the SWNT (the pod) are bonded through van der Waals interactions. Actually, peapods can be produced in a very high yield^{10–15} (~90%).

Depending on the nanotube diameter, two different orientations (with regard to the nanotube axis) of a C₇₀ molecule encapsulated into SWNTs are experimentally observed: the lying down orientation where the long axis of C₇₀ molecules is parallel to the nanotube long axis, and the standing up orientation where the C₇₀ long axis is perpendicular to the nanotube axis. The value of the nanotube diameter beyond which the change from the lying to standing orientation occurs is experimentally estimated to ~1.42 nm.¹³ Density functional theory (DFT) calculations of C₇₀ peapods at two different diameters (1.36 and 1.49 nm) combined with HR-

TEM/Raman measurements show that the C₇₀ molecules exclusively adopt a lying orientation for narrower SWNTs to minimize the repulsive van der Waals interactions with the SWNTs, whereas the molecules are oriented in a standing configuration in wider SWNTs.¹² In addition, HR-TEM measurements demonstrated that there is no SWNT containing C₇₀ in both orientations. These results indicate that only one type of orientation can exist for a given nanotube and confirm that the C₇₀ alignment is associated with the geometrical parameters of the nanotube host.

The organization of fullerenes inside nanotubes has also been studied using several models: energy calculations with a simple van der Waals potential,^{16–19} Monte Carlo or molecular dynamic based methods,^{20,21} and density functional tight binding theory.²² It was found that the structures of the C₆₀ and C₇₀ molecules inside the nanotube are strongly dependent on the nanotube diameter, so that even small changes in SWNT diameter can alter the geometry of fullerene arrays. In this context, we have demonstrated¹⁷ that the C₆₀ molecules adopt a linear arrangement for SWNT diameter lower than 1.45 nm, while a zigzag configuration is preferred for diameters between 1.45 and 2.20 nm. The situation is more complex in the case of C₇₀ peapods, and more theoretical studies are required for the analysis of experimental data. Indeed, in contrast with C₆₀ molecules, the ellipsoidal shape of C₇₀ leads

Received: December 1, 2014

Revised: February 17, 2015

Published: February 19, 2015

both the C_{70} - C_{70} and C_{70} -SWNT interactions to be anisotropic. As a consequence, the electronic structure and the ground state energy of C_{70} peapods depend on the orientation of the C_{70} molecule inside the nanotubes¹⁵ and the bundling effects cannot be ignored. For example, the analysis of the Raman spectra of C_{70} peapods suggests that the observed shifts of the radial breathing mode (RBM) could be explained by a small increase of the SWNT diameter, resulting from the interaction between π -electrons of the fullerene with the interior of the nanotube.¹⁵

In this theoretical paper, we investigate the Raman spectra of the C_{70} peapods as a function of tube diameter, chirality, and C_{70} filling rate. Our work supports the experimental evidence on the C_{70} orientations as a function of the SWNT diameters, and it addresses new questions on the influence of the nanotube chirality and the C_{70} filling rate. In this context, we compute the Raman susceptibilities using the bond polarizability model, while the dynamical matrix (leading to the frequency of the Raman lines) is calculated by block using the coupling between the DFT (C_{70}), Saito force field (SWNT),²³ and van der Waals potential (C_{70} -SWNT and C_{70} - C_{70} interactions). We use a direct diagonalization of the dynamical matrix for small peapods (few hundred atoms) and the spectral moment method²⁴ for larger ones. This methodology was already used in our group to study the nonresonant spectra of C_{60} monomers, dimers, and polymers confined inside SWNTs,^{17,25} and a qualitative good agreement has been observed with the corresponding experimental data.

This paper is organized as follows. In the following section, we detail the methodology used to compute the Raman spectra of C_{70} peapods. Then, these spectra are discussed in section III. Finally, section IV draws the major conclusions of our work.

II. MODEL AND RAMAN FORMALISM

A. Dynamical Model. The dynamical matrix of a C_{70} peapod is built block by block from the dynamical matrices of each subsystem: the dynamical matrix of the SWNT and C_{70} forms the bidiagonal block of the dynamical matrix of the C_{70} peapod, while the dynamical matrix associated with the SWNT- C_{70} and C_{70} - C_{70} interactions forms the off-diagonal block.

The dynamical matrix of a free C_{70} molecule is calculated using DFT as implemented inside the Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) package.²⁶ Boundary conditions require a vacuum size of 12 Å to avoid interactions between adjacent C_{70} molecules. Only the Γ -point is used in our calculations. Exchange-correlation effects are handled within the generalized gradient approximation as proposed by Perdew, Burke, and Ernzerhof.²⁷ Core electrons are replaced by nonlocal norm-conserving pseudopotentials.²⁸ The valence electrons are described by localized pseudoatomic orbitals with a double- ζ singly polarized (DZP) basis set. The cutoff radii for the s and p orbitals are, respectively, 4.99 and 6.25 au. Atomic positions are relaxed using a conjugate gradient until the maximum residual force on the atoms was smaller than 2×10^{-3} eV/Å. The dynamical matrix is calculated within the harmonic approximation by the finite difference of the Hellmann-Feynman forces using an atomic displacement of 0.03 Å. Positive and negative displacements are used to minimize numerical errors in the force calculations related to anharmonic effects. Real space integration is performed on a regular grid corresponding to a plane-wave cutoff around 300

Ry, for which the structural relaxations and phonons are fully converged.

The dynamical matrix of SWNTs is computed from the force constant model introduced by Saito et al.²³ This model was previously used by our group to study the nonresonant Raman spectra of SWNTs as a function of their lengths.²⁹

The interactions between C_{70} -SWNT and C_{70} - C_{70} are described according to the van der Waals potential. We choose a Lennard-Jones type

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

where the depth of the potential well and the finite distance at which the interparticle potential is zero are given by $\epsilon = 2.964$ meV and $\sigma = 0.3407$ nm, respectively.¹⁶

The energy minimization of the different C_{70} peapods is performed as follows. Any molecular orientation is characterized by three Euler angles: θ , ψ , and ϕ . Following the terminology used by Bradley et al.,³⁰ the three Euler rotations are (i) a rotation over $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ about the z-axis, followed by (ii) a rotation over $0^\circ \leq \psi \leq 180^\circ$ about the y-axis, and (iii) a rotation over $0^\circ \leq \phi < 360^\circ$ about the z-axis again (see Figure 1). The Cartesian (x , y , z)-axes are kept fixed. The z-axis is

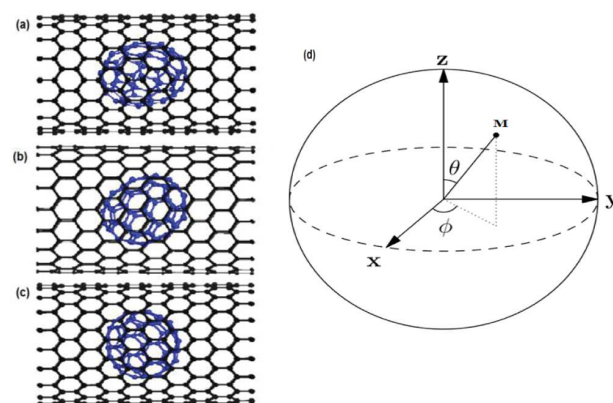


Figure 1. Orientations of a C_{70} molecule inside a SWNT: (a) lying, (b) tilted, and (c) standing. (d) Representation of the coordinates used in the calculation of the C_{70} lying orientation where the M-point is located on one of the C_{70} constituent rings.

chosen to coincide with the tube's long axis. We found that rotations over ϕ and ψ do not significantly change the energy of the relaxed structures. Thus, they are fixed and just θ can vary during our structural relaxation procedures. Three orientations of C_{70} inside SWNTs are obtained: (i) for small tube radii, C_{70} molecules adopt a lying orientation ($\theta = 0^\circ$, long molecular axis parallel to the tube's long axis) and their centers of mass are further apart than (ii) for larger tube radii where molecules orient with their long axis perpendicular to the tube's long axis (standing orientation, $\theta = 90^\circ$),^{6,15} and (iii) an intermediate orientation with $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

B. Raman Formalism. The time-averaged power flux of the Raman-scattered light in a given direction, with a frequency between ω_f and $\omega_f + d\omega_f$ in a solid angle $d\Omega$, is related to the differential scattering cross section

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_f} = \frac{1}{8\pi^2 c^2} \omega_f^3 \omega_i [B(\omega) + 1] \hbar \times \sum_{\alpha\beta\gamma\lambda} v_\alpha v_\beta H_{\alpha\gamma\beta\lambda}(\omega) w_\gamma w_\lambda \quad (2)$$

where $\omega = \omega_i - \omega_f$ and

$$H_{\alpha\gamma\beta\lambda} = \sum_j a_{\alpha\gamma}^*(j) a_{\beta\lambda}(j) \frac{1}{2\omega_j} [\delta(\omega - \omega_j) - \delta(\omega + \omega_j)] \quad (3)$$

with

$$a_{\alpha\gamma}(j) = \sum_{n\delta} \frac{\pi_{\alpha\gamma,\delta}^n}{\sqrt{M_n}} \langle \delta n | j \rangle \quad (4)$$

In these equations, $(\alpha, \gamma, \beta, \lambda)$ -indexes are the Cartesian directions, \hbar is the reduced Planck constant, ω_i is the frequency of the incident light, \vec{v} and \vec{w} are the polarization unit vectors for scattered and incident light, respectively, $B(\omega)$ is the Bose factor, M_n is the mass of the n th atom, and ω_j and $\langle \delta n | j \rangle$ are respectively the frequency and (δn) -th component of the j th mode obtained by solving the equation $\tilde{\mathbf{D}}|j\rangle = \omega_j^2 |j\rangle$, where $\tilde{\mathbf{D}}$ is the dynamical matrix. $\tilde{\pi}$ is a third-rank tensor describing the changes of the optical linear dielectric susceptibility ($\tilde{\chi}^\infty$) induced by individual atomic displacements

$$\pi_{\alpha\gamma,\delta}^n = \frac{\partial \chi_{\alpha\gamma}^\infty}{\partial \tau_{n,\delta}} \quad (5)$$

where $\tau_{n,\delta}$ corresponds to the displacement of the n th atom in the direction δ . As long as the phonon frequencies and eigendisplacements are known, $\tilde{\pi}$ is the central quantity to be determined in order to compute Raman intensities.

When the system under study contains a large number of atoms as for peapods with finite length, $\tilde{\mathbf{D}}$ is very large and its diagonalization fails or requires long computing time. In such cases, the spectral moment method appears as a very powerful method, as it allows the Raman spectra to be computed directly without diagonalizing the dynamical matrix.^{24,31} In this context, we consider the symmetrical function

$$I(\omega) = \sum_j \frac{|a(j)|^2}{2\omega_j} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \quad (6)$$

where $a(j)$ is given by eq 4. This function is identical to eq 3 for $\omega > 0$ and can be written as

$$J(u) = \sum_j |a(j)|^2 \delta(u - \lambda_j) \quad (7)$$

where $u = \omega^2$ and $\lambda_j = \omega_j^2$. Now, let us write

$$J(u) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0_+} \text{Im}[R(z)] \quad (8)$$

where $z = u + i\epsilon$ and $R(z) = \langle q | (z\tilde{\mathbf{I}} - \tilde{\mathbf{D}})^{-1} | q \rangle$. For a given α and γ direction of the polarizability tensor, the (δn) -th component of the $|q\rangle$ vector

$$\langle \delta n | q \rangle = \frac{\pi_{\alpha\gamma,\delta}^n}{\sqrt{M_n}} \quad (9)$$

is supposedly known. The spectral moment method therefore consists of developing $R(z)$ in a continued fraction

$$R(z) = \frac{b_0}{z - a_1 - \frac{b_1}{z - a_2 - \frac{b_2}{z - a_3 - \dots}}} \quad (10)$$

where the coefficients a_n and b_n are given by

$$a_{n+1} = \bar{\nu}_{nn}/\nu_{nn}, \quad b_n = \nu_{nn}/\nu_{n-1n-1}, \quad b_0 = 1 \quad (11)$$

The spectral generalized moments ν_n and $\bar{\nu}_n$ of $J(u)$ are directly obtained from $\tilde{\mathbf{D}}$

$$\nu_{nn} = \langle q_n | q_n \rangle, \quad \bar{\nu}_{nn} = \langle q_n | \tilde{\mathbf{D}} | q_n \rangle \quad (12)$$

with

$$|q_{n+1}\rangle = (\tilde{\mathbf{D}} - a_{n+1})|q_n\rangle - b_n|q_{n-1}\rangle, \quad |q_{-1}\rangle = 0, \quad |q_0\rangle = 1 \quad (13)$$

Iterations enable the computation of eq 10 and then the function $I(\omega)$. The Raman intensity is calculated within the empirical nonresonant bond polarizability model in which the polarization is only modulated by the nearest-neighbor bonds.^{32,33} The empirical parameters used in this study are taken from ref 23 for SWNTs and from ref 33 for C_{70} molecules. We notice that, in this latter work, the transferability of the six Raman polarizability parameters from C_{60} to C_{70} is stated.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Raman Spectra of SWNTs and Free C_{70} . The Raman spectra of SWNTs are dominated by the radial breathing mode (RBM) below 350 cm^{-1} and by the tangential mode (TM) located between 1400 and 1600 cm^{-1} . Many experimental and theoretical Raman studies have shown that the RBM frequency follows a straightforward dependence as a function of the nanotube diameter.³⁴ This dependence is well reproduced by the Saito empirical force field.²⁹

The Raman spectrum of a free C_{70} molecule (D_{5h} point group) has been intensively studied in the literature,^{35–39} and 53 distinct Raman-active vibrations have been reported:^{40,41} $12A'_1 \oplus 22E'_2 \oplus 19E''_1$. Our frequencies, calculated using DFT combined with the bond polarizability model, are listed in Table 1, and they are close to those obtained by Sun et al.³⁹ from first-principles-based methods. The two sets of theoretical data are also in good agreement with the experimental data.^{41–44}

These results support that the dynamical matrices of SWNTs and C_{70} are expected to be reliable and can be used to build the bidiagonal block of the dynamical matrix of peapods.

B. C_{70} Orientations inside SWNTs. Because of the ellipsoidal shape of the C_{70} molecule, the ground state energy of $C_{70}@SWNT$ depends on the C_{70} positions and orientations inside the nanotube. We consider in our calculations: (i) a number of C_{70} molecules initially placed such that their long axis was parallel to the nanotubes axis (see Figure 1), and (ii) SWNTs with a diameter between 1.330 and 1.491 nm . Structural parameters issued from the energy minimizations are listed in Table 2. The optimum fullerene packing can be characterized by the inclination θ of the molecule long-axis with respect to the nanotube axis: $\theta = 0^\circ$ for lying orientation, $\theta = 90^\circ$ for standing orientation, and $0^\circ < \theta < 90^\circ$ for tilted orientation. Our calculations show that this angle is dependent on the nanotube diameter. However, for the same diameter, θ does not significantly depend on their chirality. In addition, the

Table 1. Experimental and Calculated Frequency (in cm^{-1}) of Raman Active Modes in C_{70} Fullerene with Their Assignments

experiment				calculation		assignment
ref 42	ref 43	ref 44	ref 41	ref 39	this work	
226	228		233	219	218	E'_2
251			250	245	243	E''_1
259	258	261	257	253	252	A'_1
396	399	400	396	393	391	A'_1
410	409	411	410	408	409	E''_1
455	455	459	452	448	451	A'_1
506	508	501	506	502	503	E'_2
568	569	573	569	564	565	A'_1
701	701	704	701	701	704	A'_1
713	714		714	713	708	E''_1
736	737	739	738	734	739	E'_2
768	766	770	769	750	749	E'_2
1060	1062	1062	1060	1060	1067	A'_1
1182	1182	1186		1185	1186	A'_1
				1186	1193	E'_2
1227	1227	1231	1227	1229	1237	A'_1
1257	1257	1260	1256	1256	1253	E'_2
1296	1296	1298	1296	1296	1298	E''_1
	1313	1317	1311	1312	1306	E''_1
1331	1335	1336	1333	1328	1325	E'_2
1367	1370	1370	1366	1366	1359	E''_1
1467	1469	1471	1468	1471	1473	A'_1
1494	1493			1501	1501	E'_2
1511	1515	1517	1512	1515	1512	E''_1
1564	1565	1569	1566	1574	1583	A'_1

Table 2. Optimized Structural Parameters of the C_{70} Molecules inside SWNTs for Different Diameters and Chiralities

SWNT index (n,m)	SWNT diameter (nm)	C_{70} -SWNT distance (nm)	angle θ (deg)	C_{70} - C_{70} distance (nm)
(17,0)	1.330	0.307	0	1.125
(14,5)	1.335	0.309	0	1.125
(10,10)	1.356	0.320	0	1.125
(18,0)	1.409	0.307	5	1.122
(17,2)	1.415	0.305	9	1.118
(12,9)	1.428	0.307	41	1.106
(13,8)	1.437	0.309	47	1.101
(17,3)	1.463	0.323	60	1.082
(19,0)	1.487	0.329	90	1.003
(16,5)	1.487	0.329	90	1.003
(11,11)	1.491	0.331	90	1.003

lying (respectively standing) alignment is optimum for SWNTs having a diameter $D_t = 2(r_c + p)$, where r_c is the minor (respectively major) fullerene radius and p is the interlayer C_{70} -SWNT distance which varies from 0.307 to 0.320 nm (respectively 0.329 to 0.331 nm). The latter one is between 0.305 and 0.323 nm for tilted orientations. These values of p are also consistent with a general interaction for graphitic systems for which the optimum graphene sheet distance is 0.33 nm. The perfect lying configuration ($\theta = 0^\circ$) is reached for SWNTs with a diameter $D_t \approx 1.34$ nm, whereas for a larger tube diameter the C_{70} molecules progressively reorient from the tilted to the standing orientations. These results are consistent with those from Khlobystov et al.¹² who showed using DFT combined

with HR-TEM measurements that C_{70} molecules form a lying (respectively standing) orientation inside a (10,10) (respectively (11,11)) SWNT. The optimal C_{70} - C_{70} distance directly depends on the molecular orientations: $d_l = 1.125$ nm for lying orientations and $d_s = 1.003$ nm for standing orientations. The increase of the encasing SWNT diameter leads to the decrease of the C_{70} - C_{70} distance from d_l to d_s . The values for d_l and d_s are in good agreement with those measured by electron diffraction for C_{70} peapod bundles:¹¹ $d_l^{\text{exp}} = 1.1$ and $d_s^{\text{exp}} = 1.01$ nm.

C. Raman Spectra of C_{70} Molecules inside Zigzag SWNTs. We study the Raman spectra of C_{70} peapods as a function of the C_{70} orientations inside the SWNTs. For this purpose, three zigzag SWNTs have been considered with a diameter of 1.330 nm [(17,0)], 1.409 nm [(18,0)], and 1.487 nm [(19,0)]. The calculated ZZ-polarized Raman spectra of C_{70} peapods are shown in Figure 2 along with their corresponding unfilled nanotubes and the unoriented C_{70} molecule. Raman lines can be divided into three frequency ranges: (i) below 500 cm^{-1} where the breathing-like modes (BLM) dominate (panel A), (ii) an intermediate range between 500 and 1500 cm^{-1} (panel B), and (iii) above 1500 cm^{-1} where the tangential-like modes (TLM) are located (panel C).

The modes located in the BLM range are very sensitive to the encapsulation because major changes in frequencies and intensities are observed. First, we observe a frequency shift of the radial breathing-like modes (RBLM) in the C_{70} peapods with respect to the corresponding RBM of unfilled nanotubes. This shift, also experimentally observed,^{12,15} depends on the configuration and orientation of the C_{70} molecules inside the nanotube: the A_{1g} RBM of SWNTs located at 168 cm^{-1} [(17,0)], 159 cm^{-1} [(18,0)], and 150 cm^{-1} [(19,0)] is, respectively, upshifted to 175, 163, and 155 cm^{-1} with the C_{70} encapsulation. The same behavior is observed for the RBLM in C_{60} peapods, suggesting that the totally symmetric character of the RBM is preserved after encapsulation. Then, we observe that the A'_1 -line at 451 cm^{-1} in the free C_{70} monomer splits into two components in $\text{C}_{70}@((17,0))$ (466 and 468 cm^{-1}), $\text{C}_{70}@((18,0))$ (454 and 456 cm^{-1}), and $\text{C}_{70}@((19,0))$ (454 and 457 cm^{-1}). This splitting could be associated with the coupling effects related to the competition between the C_{70} intramolecular interactions and the C_{70} -tube ones. Similarly, the A'_1 -line centered at 252 cm^{-1} in the free C_{70} monomer upshifts to 281, 266, and 264 cm^{-1} for the three C_{70} peapods above. Finally, in the domain of libration modes (lower than 100 cm^{-1}), an additional line, absent in SWNTs and free C_{70} , is observed for peapods at 53, 41, and 42 cm^{-1} when the tube diameter increases.

In the intermediate range, the C_{70} spectrum is dominated by two strong lines at 1192 and 1253 cm^{-1} , while no Raman line is expected for SWNTs. Thus, Raman spectra of peapods show several weak lines which originate from the splitting of the C_{70} degenerate modes due to van der Waals interactions. In this range, Raman spectra of peapods are dominated by two lines at ~ 740 and 1272 cm^{-1} . A third line can also be identified at 1391 cm^{-1} for the standing orientation and at 1490 cm^{-1} for lying and tilted orientations.

In contrast with the two previous frequency ranges, peapods formed with zigzag SWNTs are not significantly sensitive to the orientation of C_{70} molecules inside the tube in the TLM range, as weak frequency shifts (~ 1 cm^{-1}) are observed.

D. Chirality Effects. Now, we investigate the dependence on the Raman spectra of C_{70} peapods as a function of the

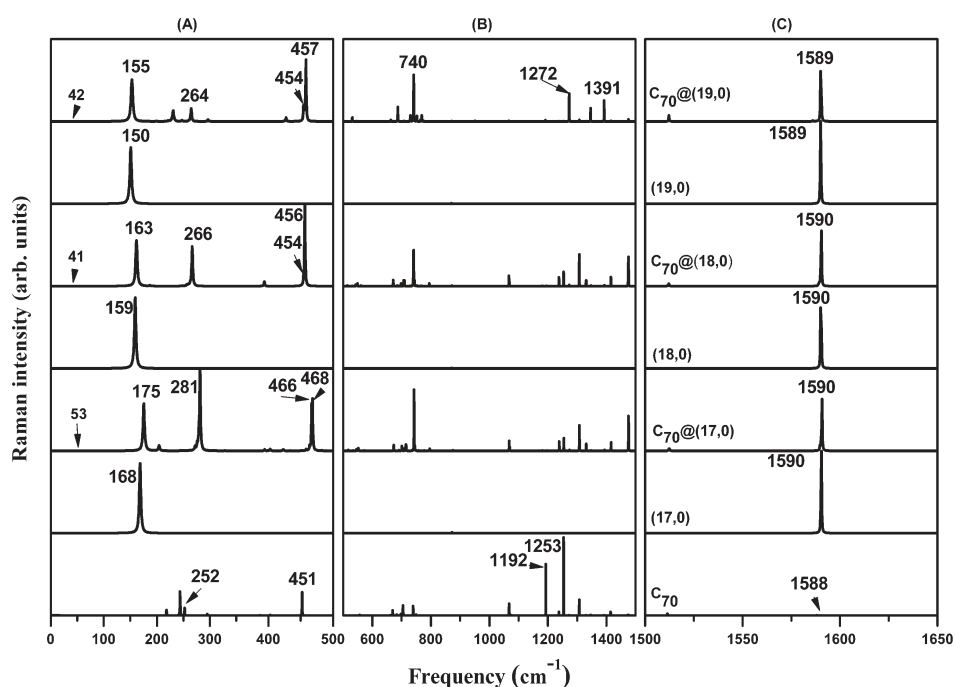


Figure 2. ZZ calculated Raman spectra of $C_{70}@ (17,0)$ (lying), $C_{70}@ (18,0)$ (tilted), and $C_{70}@ (19,0)$ (standing) peapods with their corresponding unfilled nanotubes and unoriented free C_{70} molecule. Spectra are displayed in the BLM (A), intermediate (B), and TLM (C) ranges.

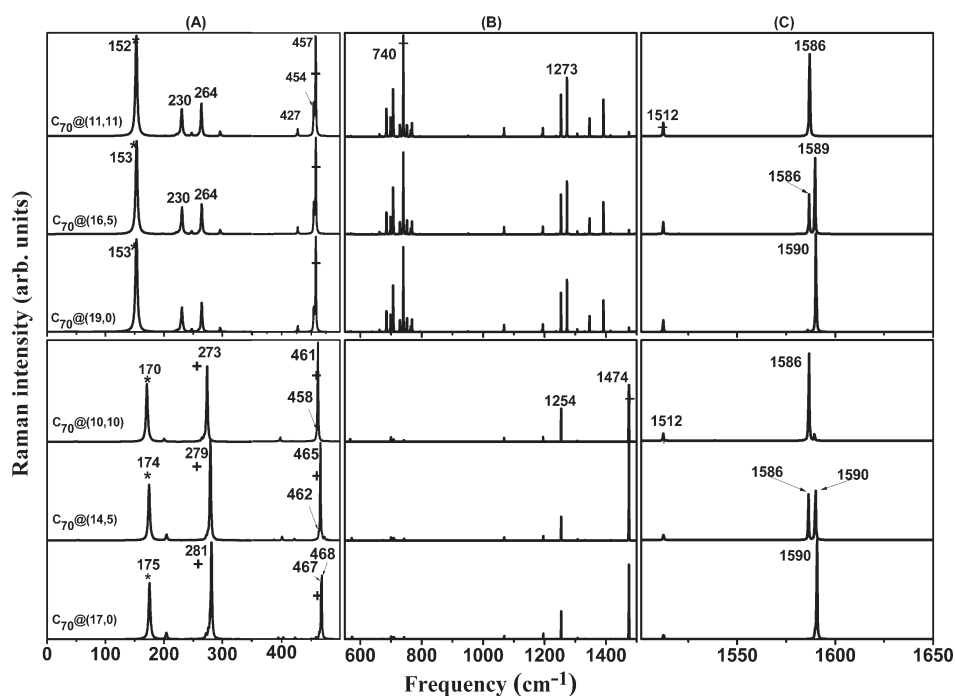


Figure 3. Chirality dependence of the ZZ-polarized Raman spectra of C_{70} peapods for standing (top) and lying (bottom) orientations. Characteristics modes of C_{70} and unfilled nanotubes are, respectively, shown by cross (+) and asterisk (*) symbols. Spectra are displayed in the BLM (A), intermediate (B), and TLM (C) ranges.

chirality of the tube host. For this purpose, we have calculated the ZZ-polarized Raman spectra of infinite achiral (armchair, zigzag) and chiral peapods for lying and standing orientations of C_{70} molecules. Lying arrangements of the C_{70} molecule (bottom of Figure 3) are adopted for SWNT diameters of 1.356 nm [(10,10)], 1.335 nm [(14,5)], and 1.330 nm [(17,0)],

whereas standing orientations (top of Figure 3) are adopted for diameters of 1.491 nm [(11,11)] and 1.487 nm [(16,5) and (19,0)].

In the BLM range, Raman spectra are strongly dependent on the orientation of the C_{70} molecules inside the tube but slightly dependent on the tube chirality. Peapods in the lying

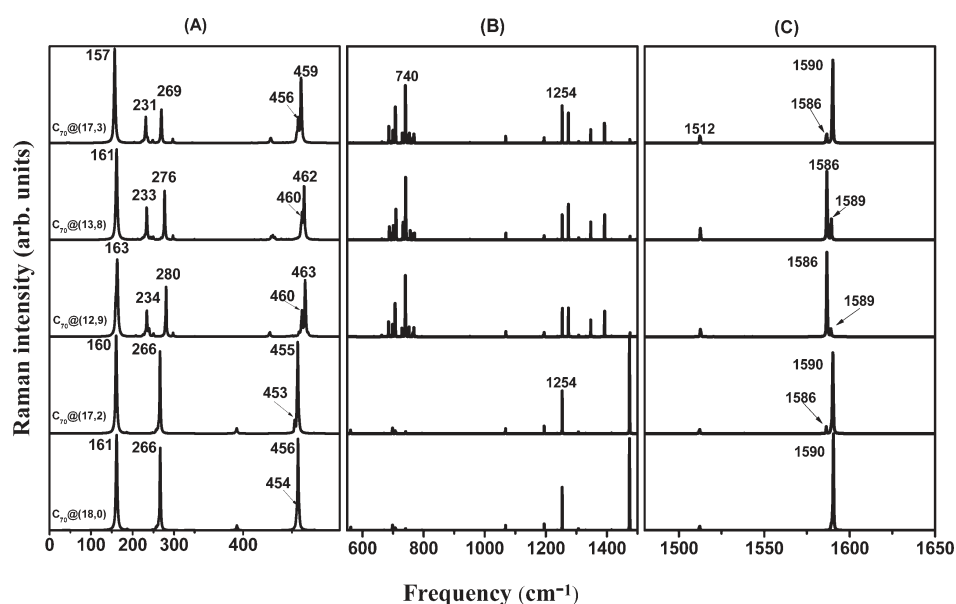


Figure 4. Chirality dependence of the ZZ-polarized Raman spectrum of C_{70} peapods for tilted orientations. Spectra are displayed in the BLM (A), intermediate (B), and TLM (C) ranges.

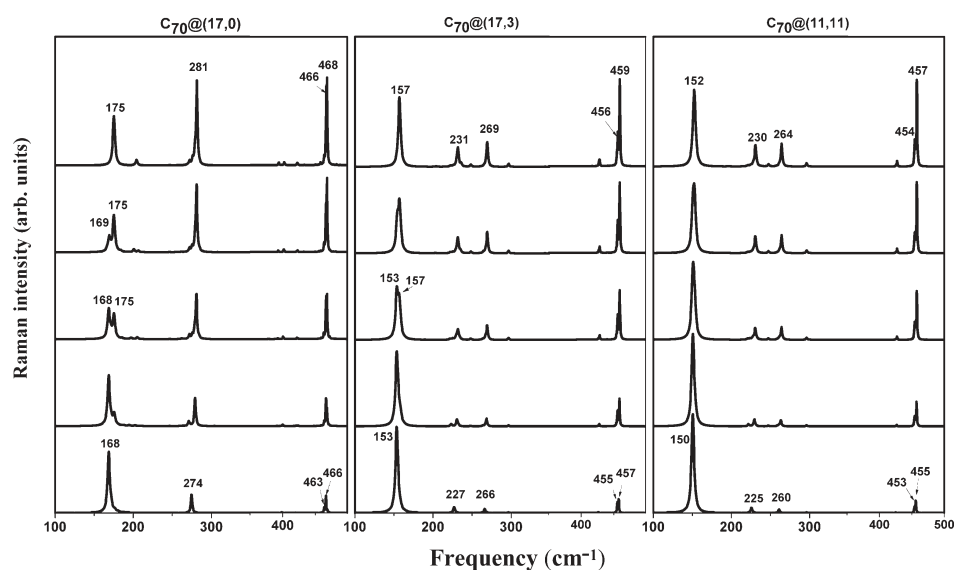


Figure 5. ZZ-polarized Raman spectra of infinite peapods displayed in the BLM region as a function of their filling: $F = 20, 40, 60, 80,$ and 100% from bottom to up.

orientations are dominated by three strong lines around 174, 279, and 462 cm^{-1} , whereas the spectra corresponding to the standing orientations are mainly dominated by an intense line at 153 cm^{-1} , two small lines at 230 and 264 cm^{-1} , and a strong doublet around 457 cm^{-1} . The line at the lowest frequency is assigned to the RBLM located at 170 [152], 175 [153], and 174 [153] cm^{-1} for $C_{70}@ (10,10)$ [$C_{70}@ (11,11)$], $C_{70}@ (17,0)$ [$C_{70}@ (19,0)$], and $C_{70}@ (14.5)$ [$C_{70}@ (16.5)$] for peapods in lying [standing] orientations, respectively. The observed frequency shift can be associated with C_{70} –SWNT and C_{70} – C_{70} van der Waals interaction effects which are very sensitive to the diameter. The small line around 427 cm^{-1} decreases in intensity from the standing to the lying orientations. We note the presence of other weak lines in both lying ($\sim 204, 390 \text{ cm}^{-1}$) and standing ($\sim 250, 297 \text{ cm}^{-1}$) orientations that

originates from modes of C_{70} molecules. Independently of the chirality, the intermediate range is characterized by a large multiplex structure around 740 cm^{-1} for standing orientations, whereas only a few weak modes are observed for lying orientations. Similarly to the previous calculations for SWNTs,^{23,29} we observe a chirality dependence of the SWNT modes in the TLM range, while the BLM range is mainly sensitive to the diameter. Indeed, the G-band located in the TLM range depends on the tube chirality: we found a doublet for chiral or armchair SWNTs, whereas only one line is observed for zigzag tubes.

Raman spectra of peapods with C_{70} tilted orientations have also been calculated and are displayed in Figure 4. We observe that peapods in the tilted orientations and with angles greater than 40° [$C_{70}@ (12,9)$, $C_{70}@ (13,8)$, $C_{70}@ (17,3)$] have Raman

spectra similar to those observed for standing orientations in the whole frequency range. The same observation can be performed between those with angles lower than 40° [$C_{70}@ (10,0)$ and $C_{70}@ (17,2)$] and peapods in the lying orientations. Furthermore, an exchange in intensities is predicted for chiral peapods between the higher and lower components of the doublet located in the TLM range as the inclination θ varies.

E. Filling Factor. Transmission electron microscopy photographs show that peapods are not filled to saturation and the highest filling rates range from 70 to 90%.^{5,13} Indeed, C_{70} molecules tend to agglomerate into long chains under the influence of attractive inter- C_{70} forces of van der Waals type, leaving parts of the tubes completely empty (hypothesis called “long strings”). Nevertheless, this filling factor is still under discussion and could vary from some percent to almost 100%.⁴⁵ Thus, the impact of an incomplete filling of peapods on their Raman spectra has much interest and is now discussed.

Here, we calculated the polarized Raman spectra of the $C_{70}@ (17,0)$ lying, $C_{70}@ (17,3)$ tilted, and $C_{70}@ (11,11)$ standing orientations (see Figure 5). The spectra are calculated for five values of the filling factor: $F = 20, 40, 60, 80,$ and 100% corresponding to 2, 4, 8, 12, and 16 C_{70} molecules inside the SWNT, respectively. In our calculations, we applied periodic conditions along the tube axis to avoid finite size effects. As expected, the filling level of C_{70} molecules inside the SWNTs has no significant effect on the Raman spectrum in the TLM range (not shown). In the BLM range, all the Raman lines undergo a frequency upshift more or less significant as the filling level increases. Similarly, the intensity of the C_{70} characteristic lines increases. For the RBLM range, we observe only one line for the standing orientations whatever the filling level, whereas a splitting of this line is observed for the lying and tilted orientations as F increases. This splitting, in agreement with experimental results of Bandow et al.,⁷ can be understood as follows. Let us call ω_l and ω_h the RBM frequency when F is close to 0 and 100%, respectively. For small tube diameters (lying orientation), the increase of the filling factor up to 100% leads to the appearance of two lines at frequencies close to ω_l and ω_h . Their intensity shifts from the one located around ω_l to that located around ω_h as the filling factor increases.

Comparison between our calculated frequencies and the experimental ones is reported in Table 3 in the case of the $C_{70}@ (17,0)$ (lying orientation). The filling factor is fixed to $F = 70\%$ in our calculation to be consistent with the experimental

Table 3. Experimental and Calculated Raman Frequencies (in cm^{-1}) of the C_{70} Lying Peapod (SWNT Diameters close to 1.33–1.36 nm) with a Filling Factor between 70 and 80%

experiments				calculation
ref 15	ref 12	ref 45	ref 47	this work
167	168	163	168	168
180	178	178	180	175
1062		1061		1066
1182		1181		1180
1227		1226		1237
1257		1256		1254
1447		1443		1438
		1568		1585
		1591		1590

filling factors estimated within the 70–80% range.^{12,15,45,47} An acceptable agreement calculation experiment is observed. The weak discrepancies could be explained by the tube–tube interactions in real samples and not considered in our calculations.

IV. CONCLUSIONS

In this Article, we have determined the orientation of the C_{70} molecules inside SWNTs. The optimal configurations of C_{70} molecules are derived using a convenient Lennard-Jones potential. First, we found that C_{70} molecules adopt a lying orientation for small SWNT diameters (below 1.356 nm), whereas a standing orientation is preferred for large diameters (above 1.463 nm). Between these diameters, we have an intermediate regime where C_{70} are tilted. Then, for the obtained configurations of C_{70} peapods, the nonresonant Raman spectra have been calculated as a function of the tube diameter and chirality using the bond-polarizability model combined with the spectral moment method. We showed that the orientation of the C_{70} molecule significantly impacts the Raman line frequency as well as their intensities in the peapod structure: the line position is modulated by the anisotropic C_{70} – C_{70} and C_{70} –SWNT interactions, whereas the angle dependence of C_{70} 's affects their intensities in polarized spectra. In particular, we found that the RBMs of SWNTs are strongly dependent on the orientation of the C_{70} molecules inside the tube. In addition, we observed a chirality dependence of the SWNT Raman lines above 1500 cm^{-1} , while the lines below 500 cm^{-1} are mainly sensitive to the diameter. Finally, we discussed the Raman signatures of the C_{70} peapods according to their filling rate and for the RBLM in particular. In conclusion, our work therefore provides benchmark theoretical results to understand the experimental Raman spectra of C_{70} fullerene peapods. However, in order to improve the comparison between the calculations and experimental data, calculations of the nonresonant Raman spectra of peapods with large diameters where C_{70} molecules adopt zigzag configurations inside the tube (as found experimentally⁴⁶) are currently in progress.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: a.rahmani@fs-umi.ac.ma.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Discussions with J.-L. Sauvajol and J.-L. Bantignies from the Laboratoire Charles Coulomb (Université Montpellier 2, France) were much appreciated. The work was supported by the CNRS-France/CNRST-Morocco agreement.

■ REFERENCES

- (1) Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. Encapsulated C_{60} in Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *396*, 323–324.
- (2) Smith, B. W.; Monthieux, M.; Luzzi, D. E. Carbon Nanotube Encapsulated Fullerenes: A Unique Class of Hybrid Material. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 31–36.
- (3) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (4) Sloan, J.; Dunin-Borkowski, R. E.; Hutchison, J. L.; Coleman, K. S.; Williams, V. C.; Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Xu, C.; Bailey, S. R.; Brown, G.; et al. The Size Distribution, Imaging and Obstructing

- Properties of C_{60} and Higher Fullerenes Formed Within Arc-Grown Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 191–198.
- (5) Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezumi, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. High-Yield Fullerene Encapsulation in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1195–1196.
- (6) Hirahara, K.; Suenaga, K.; Bandow, S.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5384–5387.
- (7) Bandow, S.; Takizawa, M.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. Smallest Limit of Tube Diameters for Encasing of Particular Fullerenes Determined by Radial Breathing Mode Raman Scattering. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 23–28.
- (8) Jaroenapibal, P.; Chikkannanavar, S. B.; Luzzi, D. E. Nano-mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Peapod Bundles. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 044301.
- (9) Su, H.; Goddard, W. A., III; Zhao, Y. Dynamic Friction Force in a Carbon Peapod Oscillator. *Nanotechnology* **2006**, *17*, S691–S695.
- (10) Hatakeyama, R.; Jeong, G.-H.; Hirata, T. Material Incorporation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes using Plasma-Ion Irradiation Method. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2004**, *3*, 333–342.
- (11) Hirahara, K.; Bandow, S.; Suenaga, K.; Kato, H.; Okazaki, T.; Shinohara, H.; Iijima, S. Electron Diffraction Study of One-Dimensional Crystals of Fullerenes. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 115420–115424.
- (12) Khlbystov, A. N.; Scipioni, R.; Nguyen-Manh, D.; Britz, D. A.; Pettifor, D. G.; Briggs, G. A. D.; Lyapin, S. G.; Ardavan, A.; Nicholas, R. Controlled Orientation of Ellipsoidal Fullerene C_{70} in Carbon Nanotubes. *J. Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 792–794.
- (13) Chorro, M.; Delhey, A.; No, L.; Monthieux, M.; Launois, P. Orientation of C_{70} Molecules in Peapods as a Function of the Nanotube Diameter. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035416.
- (14) Verberck, B.; Michel, K. H. Nanotube Field and Orientational Properties of Molecules in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 045419.
- (15) Guan, L.; Li, H.; Shi, Z.; You, L.; Gu, Z. Standing or Lying C_{70} s Encapsulated in Carbon Nanotubes with Different Diameters. *Solid State Commun.* **2005**, *133*, 333–337.
- (16) Ulbricht, H.; Moos, G.; Hertel, T. Interaction of C_{60} with Carbon Nanotubes and Graphite. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 095501.
- (17) Chadli, H.; Rahmani, A.; Sbai, K.; Hermet, P.; Rols, S.; Sauvajol, J.-L. Calculation of Raman-Active Modes in Linear and Zigzag Phases of Fullerene Peapods. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 205412.
- (18) Michel, K. H.; Verberck, B.; Nikolaev, A. V. Nanotube Field and One-Dimensional Fluctuations of C_{60} Molecules in Carbon Nanotubes. *Eur. Phys. J. B* **2005**, *48*, 113–124.
- (19) Girifalco, L. A.; Hodak, M.; Lee, R. S. Carbon Nanotubes, Buckyballs, Ropes, and an Universal Graphitic Potential. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13104.
- (20) Hodak, M.; Girifalco, L. A. Ordered Phases of Fullerene Molecules Formed Inside Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 075419.
- (21) Verberck, B.; Cambedouzou, J.; Vliegthart, G. A.; Gompper, G.; Launois, P. A Monte Carlo Study of C_{70} Molecular Motion in C_{70} @SWCNT Peapods. *Carbon* **2011**, *49*, 2007–2021.
- (22) Otani, M.; Okada, S.; Oshiyama, A. Energetics and Electronic Structures of One-Dimensional Fullerene Chains Encapsulated in Zigzag Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125424.
- (23) Saito, R.; Takeya, T.; Kimura, T.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Intensity of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 4145.
- (24) Benoit, C.; Royer, E.; Poussiguet, G. The Spectral Moments Method. *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, *4*, 3125–3152.
- (25) Chadli, H.; Rahmani, A.; Sauvajol, J.-L. Raman Spectra of C_{60} Dimer and C_{60} Polymer Confined Inside a (10,10) Single-Walled Carbon Nanotube. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 145303.
- (26) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.
- (27) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (28) Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (29) Rahmani, A.; Sauvajol, J.-L.; Rols, S.; Benoit, C. Nonresonant Raman Spectrum in Infinite and Finite Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 125404.
- (30) Bradley, C. J.; Cracknell, A. P. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups*; Clarendon Press: Oxford, U.K., 1972.
- (31) Rahmani, A.; Benoit, C.; Poussiguet, G. Vibrational Properties of Random Percolating Networks. *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, 7941–7954.
- (32) Bell, R. J. *Methods in Computational Physics*; Academic: New York, 1976; Vol. 15, pp 215–276.
- (33) Guha, S.; Menendez, J.; Page, J. B.; Adams, G. B. Empirical Bond Polarizability Model for Fullerenes. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 13106.
- (34) Rols, S.; Righi, A.; Alvarez, L.; Anglaret, E.; Almairac, R.; Journet, C.; Bernier, P.; Sauvajol, J.-L.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; et al. Diameter Distribution of Single Wall Carbon Nanotubes in Nanobundles. *Eur. Phys. J. B* **2000**, *18*, 201–205.
- (35) van Loosdrecht, P. H. M.; Verheijen, M. A.; Meekes, H.; van Bentum, P. J. M.; Meijer, G. Lattice Vibrations in Crystalline C_{70} . *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 7610.
- (36) Stanton, R. E.; Newton, M. D. Normal Vibrational Modes of Buckminsterfullerene. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2141–2145.
- (37) Weeks, D. E.; Harter, W. G. Rotation-Vibration Spectra of Icosahedral Molecules. II. Icosahedral Symmetry, Vibrational Eigenfrequencies, and Normal Modes of Buckminsterfullerene. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4744–4771.
- (38) Slanina, Z.; Rudziński, J. M.; Togasi, M.; Ösawa, E.; Slanina, Z.; Rudziński, J. M.; Togasi, M. Quantum-Chemically Supported Vibrational Analysis of Giant Molecules: the C_{60} and C_{70} Clusters. *J. Mol. Struct.* **1989**, *202*, 169–176.
- (39) Sun, G.; Kertesz, M. Vibrational Raman Spectra of C_{70} and C_{60}^{6-} Studied by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6381–6389.
- (40) Schettino, V.; Pagliai, M.; Cardini, G. J. The Infrared and Raman Spectra of Fullerene C_{70} . DFT Calculations and Correlation with C_{60} . *Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1815–1823.
- (41) Gallagher, S. H.; Bolskar, R. D.; Lay, P. A.; Reed, C. A. Raman Excitation Profiles of C_{70} in Benzene Solutions. Assignment of Electronic Spectrum in the Region of 380–510 nm. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4263–4271.
- (42) Lynch, K.; Tanke, C.; Menzel, F.; Brockner, W.; Scharff, P.; Stumpp, E. FT-Raman Spectroscopic Studies of C_{60} and C_{70} Subsequent to Chromatographic Separation Including Solvent Effects. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7985–7992.
- (43) Wang, K. A.; Zhou, P.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Jishi, R. A.; Dresselhaus, M. S. Intramolecular-Vibrational-Mode Softening in Alkali-Metal-Saturated C_{70} Films. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 3501.
- (44) Bethune, D. S.; Meijer, G.; Tang, W. C.; Rosen, H. J.; Golden, W. G.; Seki, H.; Brown, C. A.; Vries, M. S. Vibrational Raman and Infrared Spectra of Chromatographically Separated C_{60} and C_{70} Fullerene Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 181–186.
- (45) Kavan, L.; Dunsch, L.; Kataura, H.; Oshiyama, A. Electrochemical Tuning of Electronic Structure of C_{60} and C_{70} Fullerene Peapods: In Situ Visible Near-Infrared and Raman Study. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7666–7675.
- (46) Troche, K. S.; Coluci, V. R.; Braga, S. F.; Chinellato, D. D.; Sato, F.; Legoas, S. B.; Rurali, R.; Galvao, D. S. Prediction of Ordered Phases of Encapsulated C_{60} , C_{70} , and C_{78} Inside Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 349–355.
- (47) Kataura, H.; Maniwa, Y.; Kodama, T.; Kikuchi, K.; Hirahara, K.; Iijima, S.; Suzuki, S.; Krätschmer, W.; Achiba, Y. Fullerene-Peapods: Synthesis, Structure, and Raman Spectroscopy. *AIP Conf. Proc.* **2001**, *591*, 251–255.

Annexe C :

Données complémentaires :

*Enhancing the Infrared Activity of
Carbon Nanotubes From
Oligo-quaterthiophenes Interaction*

Supplementary informations

0.1 Mid-infrared experimental spectra

Figure 1 shows the experimental infrared absorbance spectra of NT09 and NT14 between 400 and 4000 cm^{-1} . Due to their homonuclear nature, carbon nanotubes exhibit a weak infrared activity. Consequently, the infrared spectra look, at first sight, featureless. The same reasoning could be established for hybrid nanotubes as shown in figure 2. This is mainly due to the preservation of the homonuclear nature as, even with the presence of the molecules, carbon atoms are the main constituent of the hybrid nanotubes.

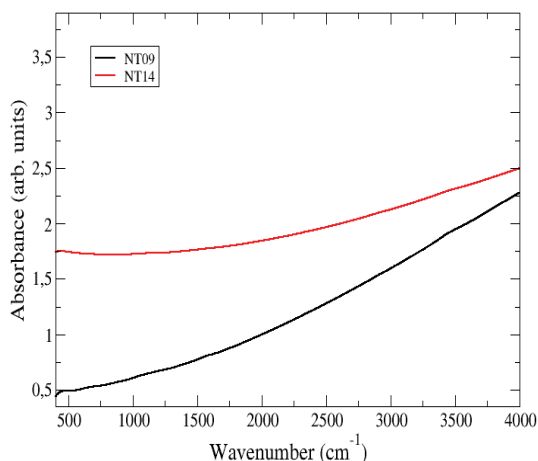


FIGURE 1 – Experimental infrared spectra of NT09 and NT14.

In order to have a more focused look on the spectra, the two main regions of the nanotubes infrared response were considered,

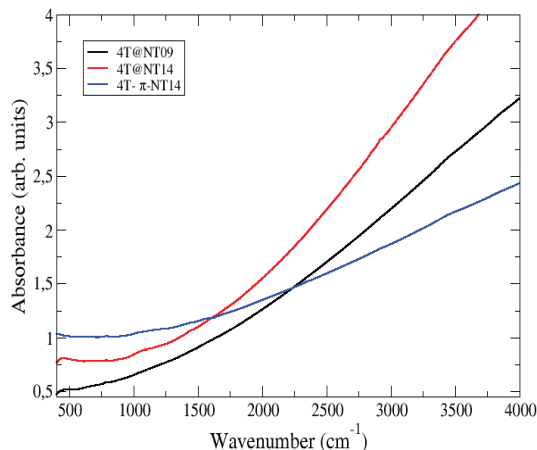


FIGURE 2 – Experimental infrared spectra of 4T@NT09, 4T@NT14 and 4T- π -NT14.

i.e. the radial mode region (600-1000 cm^{-1}) and the tangential mode region (1400-1700 cm^{-1}).

0.2 Infrared radial mode region

Figure 3 illustrates the infrared spectra of NT09 and NT14 in the radial mode (RM) region. The RM is very difficult to observe as different vibrational frequencies were reported [1-3]. For NT14, the radial mode is observed at 860 cm^{-1} with a weak intensity. For NT09, the RM is more difficult to detect as the spectrum shows a large unresolved band in this region (indicated by the arrow).

After encapsulation (or π -stacking) of methyl-quaterthiophene, more resolved

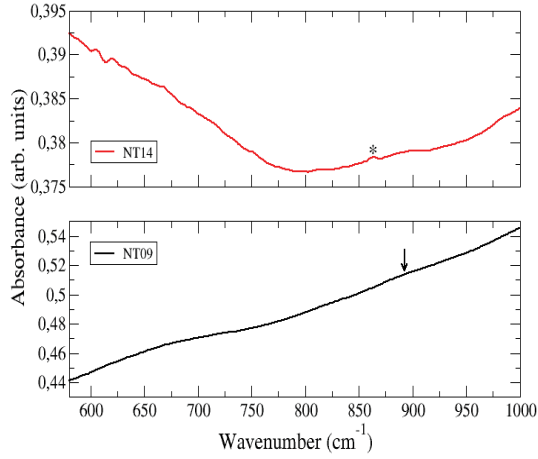


FIGURE 3 – Experimental infrared spectra of NT09 and NT14 in the RM region. The star points the radial mode of NT14.

bands appears in the spectra (figure 4). This is due to the enhancement of the infrared activity explained in the main text.

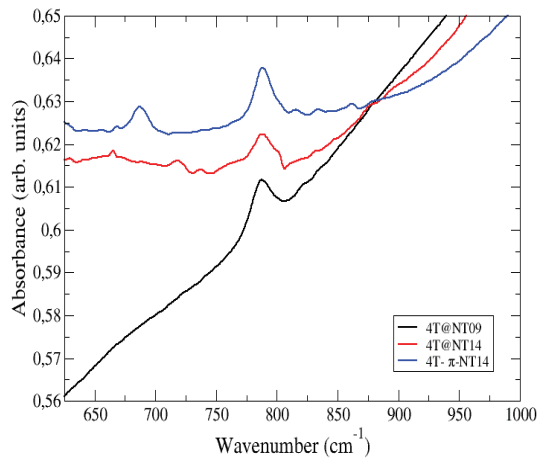


FIGURE 4 – Experimental infrared spectra of 4T@NT09, 4T@NT14 and 4T- π -NT14 in the RM region.

0.3 Infrared tangential mode region

Figure 5 illustrates the infrared spectra of pristine nanotubes in the tangential mode (TM) region. The tangential modes are

centered around 1586 cm^{-1} with asymmetric profiles, in agreement to previous studies [4]. One can notice that a similar broad feature in this region is always observed independently of the nature of the carbon heterostructure [5].

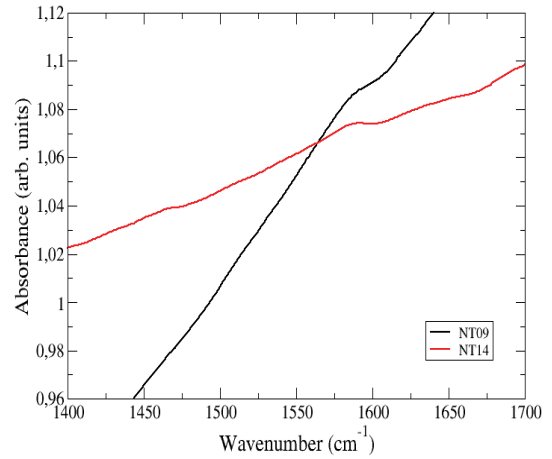


FIGURE 5 – Experimental infrared spectra of NT09 and NT14 in the TM region.

For hybrid nanotubes (figure 6) broad and unresolved features are obtained. The significant band around 1630 cm^{-1} is due to adsorbed water ($\delta(\text{OH})$).

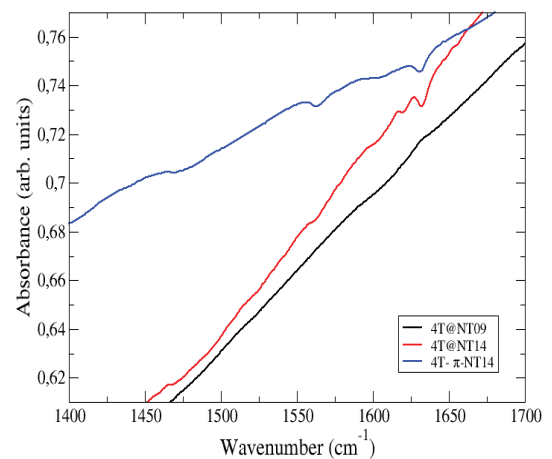


FIGURE 6 – Experimental infrared spectra of 4T@NT09, 4T@NT14 and 4T- π -NT14 in the TM region.

0.4 Confinement effect

Figure 7 illustrates the comparison between the calculated spectra of $4T@(11,0)$ and $4T-\pi-(11,0)$. First, we notice that the asymmetric radial mode (most intense band) dependance on the diameter is respected as both bands of $4T@(11,0)$ and $4T-\pi-(11,0)$ have the same frequency.

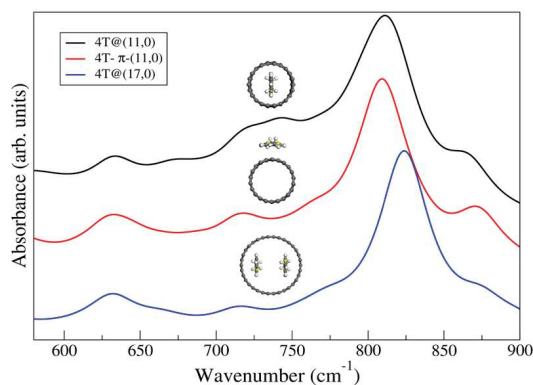


FIGURE 7 – Calculated infrared spectra of $4T@(11,0)$, $4T-\pi-(11,0)$ et $4T@(17,0)$.

However, significant differences are obtained for the other bands. In fact, as the nanotube diameter decreases, confinement effects cause different interaction mechanisms when the molecule is encapsulated, while these mechanisms are independent of the diameter when the molecule is π -stacked at the outer surface. This is shown by the spectral response similarities between $4T-\pi-(11,0)$ and $4T@(17,0)$ (and $4T-\pi-(17,0)$).

[1] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander, P. Bernier, C. Journet, and C. Thomsen *Chem. Phys. Lett.*, vol. 294, p. 237, 1998.

[2] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander, C. Journet, P. Bernier, and C. Thomsen *Synth. Met.*, vol. 103, p. 2506, 1999.

[3] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, and Z. Du *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 3712, 2003.

[4] F. Lapointe, E. Gauffrès, I. Tremblay, N. Y.-W. Tang, and R. Martel *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 097402, 2012.

[5] J. L. Bantignies, J. L. Sauvajol, A. Rahmani, and E. Flahaut *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 195425, 2006.

Bibliographie

- [1] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi *Nature*, vol. 396, pp. 323–324, 1998.
- [2] L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, Z. Gu, and S. Iijima *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 1532–1535, 2007.
- [3] M. C. Giménez-López, F. Moro, A. L. Torre, C. J. Gómez-García, P. D. Brown, J. van Slageren, and A. N. Khlobystov *Nature Comm.*, vol. 2, p. 407, 2011.
- [4] N. I. Krinsky and K. J. Yeum *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, vol. 305, p. 754, 2003.
- [5] B. H. Chen and J. H. Huang *Food Chem.*, vol. 62, p. 299, 1998.
- [6] K. Yanagi, Y. Miyata, and H. Kataura *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 437–441, 2006.
- [7] I. V. Anoshkin, A. V. Talyzin, A. G. Nasibulin, A. V. Krasheninnikov, H. Jiang, R. M. Nieminen, and E. I. Kauppinen *Chem. Phys. Chem.*, vol. 15, pp. 1660–1665, 2014.
- [8] S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe *Nanoscale*, vol. 3, p. 1773, 2011.
- [9] H. Pan, Y. W. Zhang, V. B. Shenoy, and H. Gao *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 5280–5285, 2011.
- [10] D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba, and H. Shinohara *J. Phys. Chem. C*, vol. 11, pp. 5178–5183, 2007.
- [11] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, and et al. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 428, pp. 356–360, 2006.
- [12] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. L. Parc, J. L. Bantignies, B. Jousselme, S. Palacin, P. Hermet, and J. L. Sauvajol *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 11898–11905, 2011.
- [13] M. Milko, P. Puschnig, P. Blondeau, E. Menna, J. Gao, M. A. Loi, and C. Draxl *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 2664–2667, 2013.
- [14] J. Gao, P. Blondeau, P. Salice, E. Menna, B. Bártoová, C. Hébert, J. Leschner, U. Kaiser, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, and M. A. Loi *Small*, vol. 7, pp. 1807–1815, 2011.

- [15] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. L. G. A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 1635–1639, 2010.
- [16] M. Milko, P. Puschnig, and C. Draxl *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 155416, 2012.
- [17] W. Orellana and S. O. Vásquez *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 125419, 2006.
- [18] M. Kalbác, L. Kavan, S. Gorantla, T. Gemming, and L. Dunsch *Chem. Eur. J*, vol. 16, pp. 11753–11759, 2010.
- [19] S. Cambré, J. Campo, C. Beirnaert, C. Verlackt, P. Cool, and W. Wenseleers *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 248–252, 2015.
- [20] E. Gaufres, N.-W. Tang, F. Lapointe, J. Cabana, M.-A. Nadon, N. Cottenye, F. Raymond, T. Szkopek, and R. Martel *Nature Photonics*, vol. 8, pp. 72–78, 2013.
- [21] Y. Kanemitsu and N. Shimizu *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 2198–2204, 1996.
- [22] H. Yamashita and T. Yumura *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 9681–9690, 2012.
- [23] T. Yumura and H. Yamashita *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 5510–5522, 2014.
- [24] H. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [25] S. Iijima *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [26] S. Iijima and T. Ichlhashi *Nature*, vol. 363, pp. 603–605, 1993.
- [27] D. Bethune, C. Kiang, M. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and et al. *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [28] M. Prelas, G. Popovici, and L. Bigelow, *Eds. Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [29] B. Kelly, *Physics of Graphite*. Applied Science, London, 1981.
- [30] A. Thess and et al. *Science*, vol. 273, p. 483, 1996.
- [31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [32] F. Mercuri, M. Baloni, and A. Sgamellotti *Nanoscale*, vol. 4, p. 369, 2012.
- [33] R. Saito and et al. *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 1804, 1992.
- [34] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 1579, 1992.
- [35] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 631, 1992.
- [36] M. Bockrath and et al. *Science*, vol. 275, p. 1922, 1997.
- [37] S. J. Tans and et al. *Nature*, vol. 386, p. 474, 1997.
- [38] S. Frank and et al. *Science*, vol. 280, p. 1744, 1998.

- [39] J. W. G. Wildoer and et al. *Nature*, vol. 391, p. 59, 1998.
- [40] T. W. Odom and et al. *Nature*, vol. 391, p. 62, 1998.
- [41] Z. Yao and et al. *Nature*, vol. 402, p. 274, 1999.
- [42] P. R. Wallace *Phys. Rev.*, vol. 71, p. 622, 1947.
- [43] T. Ando *NPG Asia Mater.*, vol. 1, pp. 17–21, 2009.
- [44] E. Minot, *tuning the Band Structure of Carbon Nanotubes*. Ph.D. thesis, Université Cornell, 2004.
- [45] J. C. Charlier, X. Blase, and S. Roche *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, pp. 677–732, 2007.
- [46] C. White, D. Robertson, and J. Mintmire *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 5485, 1993.
- [47] X. Blasé and et al. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, p. 1879, 1994.
- [48] H. Yorikawa and S. Maramatsu *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 12203, 1996.
- [49] M. Ouyang and et al. *Science*, vol. 292, p. 702, 2001.
- [50] P. Delaney and et al. *Nature*, vol. 391, p. 466, 1998.
- [51] P. Delaney and et al. *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 7899, 1999.
- [52] L. Yang and J. Han *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 154, 2000.
- [53] J. W. Mintmire and C. T. White *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 2506, 1998.
- [54] A. Hagen and T. Hertel *Nano Lett.*, vol. 3, p. 383, 2003.
- [55] G. Dresselhaus, M. A. Pimenta, R. Saito, J. C. Charlier, S. D. M. Brown, and et al., *In Science and Applications of Nanotubes*. D. Tomanek and R. J. Enbody, Eds. Kluwer Academic, New York, 1999.
- [56] T. Hertel, R. Fasel, and G. Moos *Appl. Phys. A*, vol. 75, p. 449, 2002.
- [57] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura, and Y. Achiba *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 045411, 2002.
- [58] M. Freitag and et al. *Nano Lett.*, vol. 3, p. 1067, 2003.
- [59] S. M. Bachilo and et al. *Science*, vol. 298, p. 2361, 2002.
- [60] M. J. O'connell and et al. *Science*, vol. 297, p. 593, 2002.
- [61] A. Hartschuh and et al. *Science*, vol. 301, p. 1354, 2003.
- [62] J. M. Misewich and et al. *Science*, vol. 300, p. 783, 2003.
- [63] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus *Chem. Phys. Lett.*, vol. 209, pp. 77–82, 1993.
- [64] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 075501, 2004.
- [65] R. A. Jishi and G. Dresselhaus *Phys. Rev. B*, vol. 26, p. 4514, 1982.

- [66] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [67] O. Dubay and G. Kresse *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 035401, 2003.
- [68] N. Mounet and N. Marzari *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 205214, 2005.
- [69] A. Grüneis, R. Saito, T. Kimura, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 155405, 2002.
- [70] L. Wirtz and A. Rubio *Solid State Commun.*, vol. 131, p. 141, 2004.
- [71] J. Zimmermann, P. Pavone, and G. Cuniberti *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 045410, 2008.
- [72] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejón *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 12678–12688, 1999.
- [73] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. W. Williams, M. Menon, K. R. Subbaswamy, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus *Science*, vol. 275, p. 187, 1997.
- [74] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud *Carbon*, vol. 32, p. 289, 1994.
- [75] R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 4145, 1998.
- [76] V. N. Popov, V. E. V. Doren, and M. Balkanski *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 3078, 2000.
- [77] M. Menon, E. Richter, and K. R. Subbaswamy *J. Chem. Phys.*, vol. 104, p. 5875, 1996.
- [78] J. Yu, K. Kalia, and P. Vashishta *J. Chem. Phys.*, vol. 103, p. 6697, 1995.
- [79] J. Kürti, G. Kresse, and H. Kuzmany *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. R8869, 1998.
- [80] S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, P. Papanek, J. E. Fischer, G. Coddens, H. Schober, and A. J. Dianoux *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, p. 5222, 2000.
- [81] P. C. Eklund, J. M. Holden, and R. A. Jishi *Carbon*, vol. 33, p. 959, 1995.
- [82] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, and P. C. Eklund *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 3779, 1998.
- [83] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 205438, 2005.
- [84] C. Thomsen, S. Reich, P. M. Rafailov, and H. Jantoljak *Phys. Status Solidi B*, vol. 214, p. R15, 1999.
- [85] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley *Nature*, vol. 388, p. 257, 1997.
- [86] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. D. M. Brown, M. J. Matthews, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus *J. Mat. Res.*, vol. 13, p. 2396, 1998.

- [87] A. Jorio, A. G. S. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 155412, 2002.
- [88] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, and R. Saito *Carbon*, vol. 40, p. 2043, 2002.
- [89] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander, P. Bernier, C. Journet, and C. Thomsen *Chem. Phys. Lett.*, vol. 294, p. 237, 1998.
- [90] J. L. Bantignies, J. L. Sauvajol, A. Rahmani, and E. Flahaut *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 195425, 2006.
- [91] V. M. Bermudez *J. Phys. Chem. B*, vol. 127, p. 15437, 2005.
- [92] U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, and P. C. Eklund *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, p. 15437, 2005.
- [93] A. Pekker, A. Botos, A. Ruzsnyák, J. Koltai, J. Kürti, and K. Kamarás *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, p. 2079, 2011.
- [94] A. Ugawa, A. G. Rinzler, and D. B. Tanner *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. R11305, 1999.
- [95] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu, and R. C. Haddon *Nano Lett.*, vol. 2, p. 155, 2002.
- [96] K. Kamarás, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, and R. C. Haddon *Science*, vol. 301, p. 1501, 2003.
- [97] T. Kampfrath, K. von Volkmann, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkom, m. Wolf, and L. Perfetti *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 267403, 2008.
- [98] N. Akima, Y. Iwasa, S. Brown, A. M. Barbour, J. Cao, J. L. Musfeldt, H. Matsui, N. Toyota, M. Shiraishi, H. Shimoda, and O. Zhou *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 1166, 2006.
- [99] U. Fano *Phys. Rev.*, vol. 124, p. 1866, 1961.
- [100] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfander, C. Journet, P. Bernier, and C. Thomsen *Synth. Met.*, vol. 103, p. 2506, 1999.
- [101] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, and Z. Du *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 3712, 2003.
- [102] F. Lapointe, E. Gaufrès, I. Tremblay, N. Y.-W. Tang, and R. Martel *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 097402, 2012.
- [103] E. Dobaržić, I. M. B. Nikolić, T. Vuković, and M. Damnjanović *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 045408, 2003.
- [104] G. S. Jeon and G. D. Mahan *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 155415, 2005.

- [105] K. Sbai, A. Rahmani, H. Chadli, J. L. Bantignies, P. Hermet, and J. L. Sauvajol *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 12388, 2006.
- [106] C. Branca, F. Frusteri, V. Magazu, and A. Mangione *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, p. 3469, 2004.
- [107] A. N. Khlobystov *ACS Nano*, vol. 5, pp. 9306–9312, 2011.
- [108] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 14013, 1998.
- [109] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi *Chem. Phys. Lett.*, vol. 315, pp. 31–36, 1999.
- [110] B. W. Smith and D. E. Luzzi *Chem. Phys. Lett.*, vol. 321, pp. 169–174, 2000.
- [111] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, and H. Shinohara *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 9673–9674, 2001.
- [112] J. Fan, T. W. Chamberlain, Y. Wang, S. Yang, A. J. Blake, M. Schröder, and A. N. Khlobystov *Chem. Commun.*, vol. 47, pp. 5696–5698, 2011.
- [113] H. Muramatsu, Y. A. Kim, M. Endo, and T. Hayashi *RSC Adv.*, vol. 4, p. 54747, 2014.
- [114] J. Steinmetz, S. Kwon, H. J. Lee, E. Abou-Hamad, R. Almairac, C. Goze-bac, H. Kim, and Y. W. Park *Chem. Phys. Lett.*, vol. 431, pp. 139–144, 2006.
- [115] J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and L. H. Green *Chem. Commun.*, pp. 1319–1332, 2002.
- [116] N. B. Umran, V. Bala, K. Seema, and R. Kumar *Physica E*, vol. 65, pp. 68–76, 2015.
- [117] A. García-Fuente, V. M. García-Suárez, J. Ferrer, and A. Vega *J. Phys : Condens. Matter*, vol. 23, p. 265302, 2011.
- [118] A. Ilie, J. S. Bendall, K. Nagaoka, S. Egger, T. Nakayama, and S. Crampin *ACS Nano*, vol. 5, pp. 2559–2569, 2011.
- [119] G. H. Jeong, A. A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hitara, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 075410, 2003.
- [120] J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, and P. Avouris *Science*, vol. 310, p. 1171, 2005.
- [121] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikushi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba *Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 349–354, 2002.
- [122] K. Yanagi, K. Iakoubobskii, S. Kazaoui, N. Minami, Y. Maniwa, Y. Miyata, and H. Kataura *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 155420, 2006.
- [123] K. Abe, D. Kosumi, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, and M. Yoshizawa *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 165436, 2008.

- [124] G. Kim, Y. Kim, and J. Ihm *Chem. Phys. Lett.*, vol. 415, pp. 279–282, 2005.
- [125] M. Milko and C. Ambrosch-Draxl *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 085437, 2011.
- [126] J. Zhao and J. P. Lu *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 3746, 2003.
- [127] Y. Wang, Y. Huang, B. Yang, and R. Liu *Carbon*, vol. 44, pp. 456–462, 2006.
- [128] R. Kuwahara, Y. Kudo, T. Morisato, and K. Ohno *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 5147–5156, 2011.
- [129] L. Debbichi, Y. J. Dappe, and M. Alouani *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 045437, 2012.
- [130] D. Fichou, *Handbook of oligo- and polythiophenes*. Wiley-VCH, 2008.
- [131] H. Koezuka, A. Tsumura, H. Fuchigami, and K. Kuramoto *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, p. 1794, 1992.
- [132] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava *Science*, vol. 265, p. 1684, 1994.
- [133] A. Dodabalapur, L. Torsi, and H. E. Katz *Science*, vol. 268, p. 270, 1995.
- [134] D. C. C. Bradley *Synth. Met.*, vol. 54, p. 401, 1993.
- [135] T. Dumitricà, C. M. Landis, and B. I. Yakobson *Chem. Phys. Lett.*, vol. 360, p. 182, 2002.
- [136] A. Galano and M. Francisco-Marquez *Chem. Phys.*, vol. 345, p. 87, 2008.
- [137] P. A. Denis and F. Iribarne *J. Mol. Structure : THEOCHEM*, vol. 957, pp. 114–119, 2010.
- [138] J. Goering and U. Burghaus *Chem. Phys. Lett.*, vol. 447, pp. 121–126, 2007.
- [139] N. Kobayashi *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 75, p. 1, 2002.
- [140] C. C. Leznoff and B. P. Lever, *Phthalocyanines : Properties and applications*. VCH, New York, 1989.
- [141] P. Peumans and S. R. Forrest *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 126, 2001.
- [142] T. D. Anthopoulos and T. S. Shafai *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 1628, 2003.
- [143] M. Kaneko, T. Taneda, T. Tsukagawa, H. Kajii, and Y. Ohimori *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, vol. 42, p. 2523, 2003.
- [144] K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, and D. Zhu *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.*, vol. 77, p. 367, 2003.
- [145] F. Cerdeira, M. Garriga, M. I. Alonso, J. O. Ossó, F. Schreiber, H. Dosch, and M. Cardona *J. Raman. Spectrosc.*, vol. 44, pp. 597–607, 2013.
- [146] C. Murray, N. Dozova, J. G. McCaffrey, S. FitzGerald, N. Shafizadeh, and C. Crépin *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 10406–10422, 2010.

- [147] P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, and M. A. Orrù *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 12798–12807, 1998.
- [148] G. Beaulieu-Houle, D. F. R. Gilson, and I. S. Butler *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 117, pp. 61–64, 2014.
- [149] S. D. Dogra, S. Singh, S. Kaur, S. K. Tripathi, and G. S. S. Saini *Vibrational Spectroscopy*, vol. 56, pp. 60–65, 2011.
- [150] T. V. Basova, V. G. Kiselev, B. E. Schuster, H. Peisert, and T. Chassé *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, pp. 2080–2087, 2009.
- [151] G. S. S. Saini, S. Singh, S. Kaur, R. Kumar, V. Sathe, and S. K. Tripathi *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 21, p. 225006, 2009.
- [152] J. S. Louis, D. Lehmann, M. Friedrich, and D. R. T. Zahn *J. Appl. Phys.*, vol. 101, p. 013503, 2007.
- [153] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, and J. Jiang *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 67, pp. 1232–1246, 2007.
- [154] D. R. Tackley, G. Dent, and W. E. Smith *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, pp. 3949–3955, 2000.
- [155] N. Marom, X. Ren, J. E. Moussa, J. R. Chelikowsky, and L. Kronik *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 195143, 2011.
- [156] K. Schulte, J. C. Swarbrick, N. A. Smith, F. Bondino, E. Magnano, and A. N. Khlobystov *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 3312–3316, 2007.
- [157] M. D. Upward, P. H. Beton, and P. Moriarty *Surf. Sci*, vol. 441, p. 21, 1999.
- [158] B. Bialek, I. G. Kim, and J. I. Kim *Thin Solid Films*, vol. 513, p. 110, 2006.
- [159] K. Schulte, C. Yan, M. Aloha-Tuomi, A. Strózecka, P. J. Moriarty, and A. N. Khlobystov *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 100, p. 012017, 2008.
- [160] J. C. Swarbrick, T. C. Weng, K. Schulte, A. N. Khlobystov, and P. Glatzel *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 9693–9699, 2010.
- [161] J. D. Correa and W. Orellana *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 125417, 2012.
- [162] Y. Almadori, L. Alvarez, R. L. Parc, R. Aznar, F. Fossard, A. Loiseau, B. Jousset, S. Campidelli, P. Hermet, A. Belhboub, A. Rahmani, T. Saito, and J. L. Bantignies *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 19462–19468, 2014.
- [163] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. University Press, Oxford, 1987.
- [164] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & sons, New York, 1986.
- [165] A. R. Leach, *Molecular Modelling*. Pearson, Harlow, 2001.

- [166] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, p. 1045, 1992.
- [167] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [168] M. Born and R. Oppenheimer *Ann. Physik*, vol. 84, p. 457, 1927.
- [169] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, p. 89, 1928.
- [170] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, p. 111, 1928.
- [171] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 24, p. 426, 1928.
- [172] J. M. Thijssen, *Computational Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [173] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [174] M. Levy *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 76, p. 6062, 1979.
- [175] M. Levy *Phys. Rev. A*, vol. 26, p. 1200, 1982.
- [176] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [177] C. Ceperley and B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [178] S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nussair *Can. J. Phys.*, vol. 58, p. 1200, 1980.
- [179] J. P. Perdew and Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13244, 1992.
- [180] R. O. Jones and O. Gunnarsson *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, p. 689, 1989.
- [181] R. M. Pickett, M. H. Cohen, and R. M. Martin *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 910, 1970.
- [182] A. Khein, D. J. Singh, and C. J. Umrigar *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 4105, 1995.
- [183] J. P. Perdew and Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 8822, 1986.
- [184] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [185] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 16533, 1996.
- [186] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [187] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett*, vol. 78, p. 1396, 1997.
- [188] B. Hammer, L. B. Hansen, and K. Norskov *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 7413, 1999.
- [189] A. D. Corso, S. Baroni, and R. Resta *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 5323, 1994.
- [190] J. Goniakowski, J. M. Holender, L. N. Kantorovich, M. Gillan, and J. A. White *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 957, 1996.
- [191] H. J. Monkhorst and J. D. Pack *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [192] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter *Phys. Rev. B*, vol. 26, p. 4199, 1982.
- [193] U. V. Barth and C. D. Gelatt *Phys. Rev. B*, vol. 21, p. 2222, 1980.

- [194] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 1494, 1979.
- [195] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, p. 6796, 1991.
- [196] P. E. Blöchl *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [197] G. Kresse and D. Joubert *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999.
- [198] X. Gonze and F. Finocchi *Physica Scripta*, vol. 109, p. 40, 2004.
- [199] S. Grimme *J. Comput. Chem.*, vol. 25, pp. 1463–1473, 2004.
- [200] S. Grimme *J. Comput. Chem.*, vol. 27, pp. 1787–1799, 2006.
- [201] S. G. an J. Anthony, S. Ehrlich, and H. Krieg *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 154104, 2010.
- [202] S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk *J. Comput. Chem.*, vol. 32, pp. 1456–1465, 2011.
- [203] A. D. Becke and E. R. Johnson *J. Chem. Phys.*, vol. 122, p. 154104, 2005.
- [204] A. D. Becke and E. R. Johnson *J. Chem. Phys.*, vol. 123, p. 154101, 2005.
- [205] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*. Academic Press, New York, 1971.
- [206] H. Poulet and J. P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*. Gordon & Breach, Paris, 1970.
- [207] P. Brüesch, *Phonons : Theory and experiments I : Lattice dynamics and Models of interatomic forces*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [208] M. T. Dove, *Introduction to lattice dynamics*. Cambridge University Press, UK, 1993.
- [209] C. Kittel, *Elementary solid state Physics*. Wiley, New York, 1962.
- [210] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [211] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique, Vol. I*. Hermann, Paris, 1996.
- [212] A. Messiah, *Mécanique quantique, Tome 1*. Dunod, Paris, 1995.
- [213] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 7231, 1991.
- [214] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, p. 515, 2001.
- [215] K. Parlinski *Am. Inst. Phys. Conf. Proc.*, vol. 479, p. 121, 1999.

- [216] X. Gonze, J. C. Charlier, D. C. Allan, and M. P. Teter *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 13035, 1994.
- [217] A. A. Maradudin and R. F. Wallis *Phys. Rev.*, vol. 123, p. 777, 1961.
- [218] R. A. Cowley, *Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections*. Ed. R. H. W. Stevenson, Olivier & Boyd, 1966.
- [219] J. P. Pérez, *Optique : Fondements et applications*. Dunod, Paris, 2000.
- [220] A. V. D. Vorst, *Introduction à la physique, Tome 3*. De Boeck-Wesmael, 1992.
- [221] J. P. Pérez, *Electromagnétisme : Fondements et applications*. Dunod, Paris, 1990.
- [222] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II : Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [223] A. Einstein *Ann. Physik*, vol. 17, p. 549, 1905.
- [224] H. Nyquist *Phys. Rev.*, vol. 32, p. 110, 1928.
- [225] L. Onsager *Phys. Rev.*, vol. 37, p. 405, 1931.
- [226] H. B. Callen and T. A. Welton *Phys. Rev.*, vol. 83, p. 34, 1951.
- [227] R. Kubo *J. Phys. Soc.*, vol. 12, p. 570, 1957.
- [228] G. Poussigue, C. Benoit, J. L. Sauvajol, J. P. Lère-Porte, and C. Chorro *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 3, p. 8803, 1991.
- [229] M. Born and M. Goppert-Mayer *Handbuch Physik*, vol. 24, p. 623, 1933.
- [230] J. F. Biarge, J. Herranz, and J. Morcillo *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. A*, vol. 57, p. 81, 1961.
- [231] J. Morcillo, L. J. Zamorano, and J. M. V. Heredia *Spectrochim. Acta.*, vol. 22, p. 1969, 1966.
- [232] J. Morcillo, J. F. Biagre, J. M. V. Heredia, and A. Medina *J. Mol. Struct.*, vol. 3, p. 77, 1969.
- [233] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 1651, 1993.
- [234] R. Resta *Ferroelectrics*, vol. 136, p. 51, 1992.
- [235] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 1833, 1955.
- [236] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 1841, 1955.
- [237] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 2338, 1955.
- [238] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.*, vol. 23, p. 2343, 1955.
- [239] F. L. Hirshfeld *Theoret. Chim. Acta.*, vol. 44, p. 129, 1977.
- [240] F. M. Bickelhaupt, N. J. R. van Eikema Hommes, C. F. Guerra, and E. J. Baerends *Organometallics*, vol. 15, pp. 2923–2931, 1996.

- [241] C. F. Guerra, J. W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt *J. Comput. Chem.*, vol. 25, pp. 189–210, 2004.
- [242] G. F. Voronoi and Z. Reine *Angew. Math.*, vol. 134, p. 198, 1908.
- [243] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [244] A. Rahamni, J. L. Sauvajol, S. Rols, and C. Benoit *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 125404, 2002.
- [245] M. A. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, pp. 10024–10035, 1992.
- [246] H. Chadli, A. Rahmani, K. Sbair, P. Hermet, S. Rols, and J.-L. Sauvajol *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 205412, 2006.
- [247] J. Tersoff *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 6991, 1988.
- [248] J. Tersoff *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 5566, 1989.
- [249] S. C. V. Raman and K. S. Krishnan *Ind. J. Phys.*, vol. 2, p. 387, 1928.
- [250] S. C. V. Raman and K. S. Krishnan *Nature*, vol. 121, p. 501, 1928.
- [251] G. Landsberg and L. Mandelstam *Naturwiss*, vol. 16, p. 557, 1928.
- [252] M. V. Wolkenstein *C. R. Acad. Sci. URSS*, vol. 30, p. 791, 1941.
- [253] M. A. Eliashevich and M. V. Wolkenstein *J. Phys. URSS*, vol. 9, p. 101, 1944.
- [254] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, 1962.
- [255] W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystal*. John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [256] B. Chu, *Laser Light Scattering*. Academic Press, New York, 1974.
- [257] A. Rahmani, *Thèse d'Etat, Université Mohamed Ben Abdellah*. Fès, Maroc, 1996.
- [258] A. Rahmani, J. L. Sauvajol, S. Rols, and C. Benoit *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 125404, 2002.
- [259] A. Rahmani, M. Benoit, and C. Benoit *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 184202, 2003.
- [260] P. Umari, A. Pasquarello, and A. D. Corso *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 094305, 2001.
- [261] M. Cardona and G. Güntherodt, *Light Scattering in Solids II*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [262] R. J. Bell, *Methods in Computational Physics, Vol. 15*. Academic, New York, 1976.

Confinement d'oligomères π -conjugués dans les nanotubes de carbone : Modélisation de la dynamique vibrationnelle infrarouge

Résumé : La fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone constitue une approche élégante pour moduler leurs propriétés physiques. Néanmoins, une compréhension profonde des interactions entre la matrice hôte et les substances ajoutées est nécessaire pour maîtriser les propriétés physiques des systèmes hybrides ainsi construits. Dans ce cadre, l'étude des propriétés vibrationnelles, par le biais de techniques spectroscopiques, est une étape indispensable. Cependant, la mise en jeu de plusieurs composantes en interaction au sein de ces systèmes hybrides rend difficile l'extraction de l'information pertinente de leur réponse spectrale. Ainsi, plusieurs approches doivent être considérées. Le présent travail de thèse combine une approche expérimentale et théorique, se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour l'étude de la réponse infrarouge d'un système modèle de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des diméthyl-quaterthiophènes. De plus, une étude énergétique DFT est réalisée pour un autre système modèle de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des molécules de phthalocyanine. Cette étude est effectuée dans le but de déterminer la conformation structurale de ces molécules à l'intérieur et à l'extérieur des nanotubes.

Mots-Clés : Nanotube de carbone, Oligothiophène, Phthalocyanine, Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, Spectroscopie Infrarouge, Encapsulation, Empilement π .

Confinement of π -conjugated oligomers inside carbon nanotubes : modeling of the infrared vibrational dynamics

Abstract : Non covalent functionalization of carbon nanotubes is an elegant approach to modulate their physical properties. Yet, a deep understanding of the interactions between the host matrix and the added substances is necessary to master the physical properties of the constructed hybrid systems. In this context, the study of the vibrational properties, via spectroscopic techniques, is an essential step. However, the interactions between several components within these hybrid systems makes it difficult to extract the relevant information from their spectral response. Thus, several approaches need to be considered. The present work combine an experimental approach and a theoretical one, based on the density functional theory (DFT), to study the infrared response of a model system of carbon nanotubes functionalized with dimethyl-quaterthiophenes. Moreover, a DFT energetic study is realized for another model system of carbon nanotubes functionalized with phthalocyanine molecules. This study is performed to determine the structural conformation of these molecules inside and outside the nanotube.

Keywords : Carbon nanotubes, Oligothiophene, Phthalocyanine, Density Functional Theory, Infrared Spectroscopy, Encapsulation, π -stacking.

Discipline : Physique

Laboratoire de rattachement :

Laboratoire Charles Coulomb, UMR 5221
CNRS, Université de Montpellier
Montpellier