



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Université de Metz
Laboratoire de Physique du Solide

THESE

présentée à

l'Université de Metz

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

en SCIENCES PHYSIQUES

Spécialité Physique du Solide

par

Rachid MOUSSADDAR

Sujet de la thèse:

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19960985
Cote	S/M3 96/49
Loc	Magasin

Structure électronique de nanotubules carbonés

Soutenue le 21 Septembre 1996 devant le Jury composé de

J.-B. DONNET, Professeur émérite à l'Université de Haute Alsace (Président)
My A. ALAOUI, Professeur à l'Université de Rabat (examineur)
J.-J. KOULMANN, Professeur à l'Université de Haute Alsace (rapporteur)
E. McRAE, Chargé de recherches au CNRS, Université de Nancy I (rapporteur)
A. CHARLIER, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
-------------------------------------	---

CHAPITRE 1: LE GRAPHITE

1.1 : Introduction	7
1.2 : Structure du graphite	
1.2.1 : Structure bidimensionnelle du graphite	8
1.2.2 : La maille du graphite	8
1.3 : Potentiel périodique	
1.3.1 : Modèle d'électron libre	12
1.3.2 : Fonctions de Bloch	16
1.4 : Facteur de structure	17
1.5 : La zone de Brillouin	21
1.6 : Etude des symétries du cristal	26
1.7 : Les orbitales de Slater	26
Références bibliographiques	28

CHAPITRE 2: LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE

2.1 : Introduction	29
2.2 : Approximation des liaisons fortes	30
2.3 : Paramètres de Slonczewski-Weiss	32
2.4 : Intégrales de recouvrement	35
2.5 : Modèle de bandes	
2.5.1 : Calcul préliminaire	36
2.5.2 : Modèle plan	39
2.6 : Densité d'états	44
2.7 : Structure électronique du graphène	
2.7.1 : Potentiel cristallin	46
2.7.2 : Les bandes d'énergies (σ et π)	51
2.7.3 : Les bandes d'énergies π	54
2.8 : Conclusion	56
Références bibliographiques	57

CHAPITRE 3: LES NANOTUBES

3.1 : Introduction	58
3.2 : Structure et symétrie des nanotubes	63
3.3 : Transformation conforme	
3.3.1 : Opérateur hélicoïdal	70

3.3.2 : Facteur de structure.....	74
3.4 : Potentiel local de déformation	
3.4.1 : Description	78
3.4.2 : Energie de déformation par atome.....	78
3.4.3 : Validation de notre potentiel local.....	78
3.4.4 : Généralisation.....	81
3.5 : Conclusion	83
Références bibliographiques.....	84

CHAPITRE 4: LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOTUBES

4.1 : Introduction	85
4.2 : La méthode de calcul	
4.2.1 : Hamiltonien tubulaire	85
4.2.2 : Conditions aux limites.....	87
4.2.3 : Application.....	91
4.2.4 : Discussion et prévision.....	91
4.3 : Calculs et résultats	
4.3.1 : Approximation σ - π	93
4.3.2 : Cas d'un nanotube en "zig-zag"	98
4.3.3 : Cas d'un nanotube armchair.....	103
4.3.4 : Cas des nanotubes chiraux.....	104
4.3.5 : Conclusion.....	104
4.4 : Résultats expérimentaux et comparaison	109
4.5 : Conclusion.....	112
Références bibliographiques.....	113

CONCLUSION GENERALE.....115

APPENDICES:

Appendice 1:	
Les éléments de symétrie du graphite	118
Appendice 2:	
Les orbitales de Slater	124
Appendice 3:	
Intégrales de recouvrement et potentiel cristallin	129
Appendice 4:	
La méthode L.C.A.O	138
Appendice 5:	
La transformation conforme	147

RESUME DE LA THESE.....155

DEDICACES

Il m'est très agréable mais également très difficile d'exprimer ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont permis de parvenir à ce stade d'études. D'une part, parceque je ne dois oublier personne, mais également parceque les mots de remerciement sont souvent trop limitatifs pour exprimer mes sentiments.

A ma mère et ma providence

Par tes tendres encouragements et tes innombrables sacrifices, tu as su créer le climat affectueux propice à la poursuite de mes études. Je te dédie ce travail, expression de ma profonde affection. Que Dieu te garde.

Nulle dédicace ne saurait refléter mon admiration, ma profonde reconnaissance et mon propre amour.

A mon père

Quoi que je dise, je ne saurais exprimer l'amour et l'admiration que j'éprouve pour toi. Je suis très content d'avoir pu remplir ma mission et te dédier cette thèse de doctorat. Que Dieu te garde.

Merci maman, Merci papa, grâce à vous j'ai pu parvenir à ce stade car sans votre amour et votre aide je n'y serai certainement jamais parvenu.

A mes soeurs et frères

Vous avez tout fait pour moi, vous m'avez entouré de votre aide matérielle et morale pendant les moments les plus difficiles de ma vie. Vos sacrifices pour moi sont innombrables et je ne saurais les oublier.

Vous trouverez ici l'expression de mon affection et ma grande reconnaissance.

A mes adorables nièces et neveux

Les moments passés auprès de vous m'ont comblé de bonheur. Que Dieu vous préserve.

A toute ma famille

Merci à mes tantes, à mes oncles, à mes cousines, à mes cousins, à mon beau-frère et à ma belle-soeur. Je tiens à vous témoigner ici ma profonde gratitude pour votre amour, votre aide et votre soutien moral et psychologique.

A mon très cher ami Khalid Mouaine

Tu trouveras ici l'expression de mes remerciements pour ton amitié sincère. Les mots sont insuffisants pour exprimer ce que j'éprouve pour toi, mais je tiens à ce que tu saches que je suis très heureux et très fier d'avoir un ami comme toi. Merci pour ta patience, ton soutien moral et ton humour tout au long de notre amitié.

A tous mes amis

En particulier: El Azzaoui, EL Alami, Azzeddine, Jackie, EL Hassani, Assia, Khadija, Christophe, Koukab, Azzaitouni, Karima, Bouchera, Fatiha, Katia, Dogan, Nejjari, Hassan, Boulahbak, Ahmed, Nabil, et je ne saurais oublier tous mes amis de l'enfance auxquels je dois beaucoup. Ainsi qu'à toutes les personnes que j'ai pu oublier pour leur amitié tout au long de toutes ces années. En souvenir des années passées ensemble. Je voudrais que vous trouviez ici l'expression sincère de mon amitié.

*MERCI
A TOUS DU FOND DU COEUR.*

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'université de Metz sous la direction du directeur du laboratoire, Monsieur le professeur Alphonse Charlier.

Merci au professeur Alphonse Charlier de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir fait entière confiance au cours de toutes ces années où il m'a dirigé de manière éclairée. Qu' il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide constante et efficace qu'il m'a apportée. Qu'il soit assuré de mes respectueuses considérations

Je remercie vivement Madame Marie-France Charlier pour son soutien tout au long de ces années, pour sa gentillesse, pour sa disponibilité et pour son aide lors des fructueuses discussions que nous avons pu avoir. Je tiens à l'assurer de ma reconnaissance et à la remercier très chaleureusement.

Merci à Monsieur J. B. Donnet, professeur à l'Université de Haute Alsace, Président de la Société Chimique de France et de la Société Industrielle de Mulhouse, de m'avoir fait le grand honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse et ce malgré ses nombreuses occupations.

Je suis sensible à l'honneur que me font Monsieur J. J. Koulmann, professeur à l'Université de Haute Alsace et Monsieur E. Mc Rae, chargé de recherches au CNRS de Nancy, d'avoir bien voulu accepter la lourde tâche d'examiner et de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur My. A. Alaoui, professeur à l'Université Mohamed V à Rabat (Maroc), d'avoir, d'une part accepté d'examiner ce travail malgré ses multiples occupations et pour s'être intéressé à ce travail et d'autre part pour ses encouragements à poursuivre mes recherches dans l'avenir sous sa direction.

Je tiens également à remercier mon collègue du laboratoire Monsieur R. Heyd pour les nombreuses et intéressantes discussions que nous avons pu avoir, merci également pour sa disponibilité et son amitié.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

GENERALE

En 1985, l'observation par Kroto, Curl, Smally et leurs collaborateurs d'une nouvelle forme stable du carbone sous forme d'amas de 60 atomes de carbone a relancé l'intérêt de la communauté scientifique pour l'étude des processus fondamentaux de stabilisation des formes carbonées. Six ans plus tard, la découverte par Iijima de fines aiguilles, tubules concentriques de carbone, a ouvert une nouvelle voie dans l'étude des structures ne comportant que du carbone. L'apparition de ces formes inconnues jusque là que sont les nanotubules a soulevé de nouvelles questions.

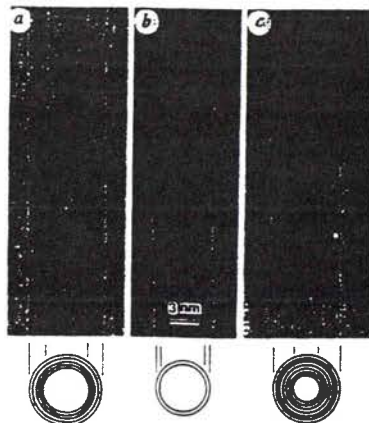
Les nanotubules ont été découverts lors de la production et de l'observation des fullerènes. Leur structure cylindrique peut être fermée ou non aux extrémités, permettant ainsi une croissance radiale ou axiale des tubules. L'étude de leur structure particulière suggère des propriétés électroniques et mécaniques particulières, du moins pour les tubules constitués d'un seul cylindre dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Ce genre de tubules peut être obtenu en présence de catalyseurs métalliques, en utilisant une chambre à arc à décharge, similaire à celle utilisée pour la production de fullerènes.

La stabilité de ces matériaux s'explique par leur structure électronique, c'est pourquoi nous cherchons à présenter un développement simple et cohérent de la structure électronique des nanotubules.

Les prédictions théoriques sur ce sujet ne peuvent être confrontées actuellement à des mesures expérimentales que pour les tubules isolés ou à paroi unique (single shell tubules), parce que ces prédictions théoriques sont fortement liées aux diamètres et aux chiralités des tubules, alors que les mesures expérimentales précises de ces paramètres sur les tubules multicouches (multi shell tubules) se heurtent encore à de grandes difficultés.

Des couches tubulaires carbonées peuvent être synthétisées en phase vapeur. Dans le dépôt issu d'une vapeur de carbone à haute température, on trouve

plusieurs variétés de structures de nanotubes, en particulier les tubules à paroi unique et des tubules multicouches. L'analyse par microscope à effet tunnel (STM) montre la formation d'un nombre infini de possibilités de structures atomiques de tubules. Chaque structure est caractérisée par son diamètre et son arrangement chirale des hexagones de carbone.



Micrographie électronique des trois types de multi-tubules

- a/ multi-tubule de 6.7 nm en diamètre, constitué par 5 couches de graphène
- b/ multi-tubule de 5.5 nm en diamètre, constitué par 2 couches de graphène
- c/ multi-tubule de 6.5 nm en diamètre, constitué par 7 couches de graphène

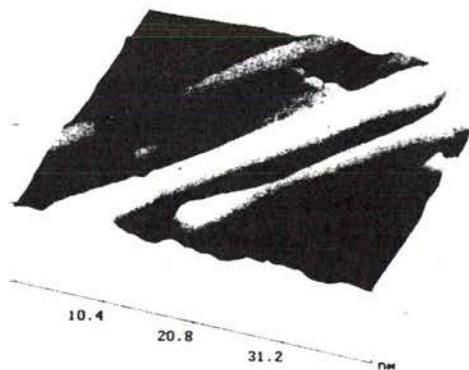
Une méthode d'évaporation et de condensation de gaz a été appliquée avec succès pour produire en masse des molécules de fullerènes trouvées initialement dans la suie de carbone préparée à partir d'une chambre à décharge (arc) de carbone remplie avec de l'hélium. On a remarqué, dans cette expérience, qu'une boule de carbone s'était développée sur l'électrode de carbone négative tandis que l'électrode positive s'était consumée. De fins filaments de graphite ont été découverts à l'intérieur de la boule grâce à son examen au microscope électronique à haute résolution (HRTEM). Les tubes de graphite observés ont des diamètres qui s'étendent de $1\mu\text{m}$ à quelques dizaines de nanomètres.

Les images de tubules de carbone obtenues avec un HRTEM ont révélé une structure constituée de plusieurs tubes cylindriques emboîtés les uns dans les autres. La séparation entre les tubes voisins est d'environ 0.34nm.

Certains tubes à couches multiples sont fermés à leurs extrémités par une capsule dont la forme dépend du nombre de pentagones qu'elle contient. Pour expliquer la croissance des nanotubes multicouches, on a proposé un modèle à

extrémités ouvertes. Dans ce modèle, les bouts des tubes restent ouverts pendant leur croissance dans le plasma de carbone, mais ces extrémités tendent à se refermer rapidement lorsque les conditions de croissance deviennent inappropriées, par exemple, lorsque la température diminue ou lorsque le flux d'atomes de carbone est trop faible. Aussi longtemps que le tube reste ouvert, des atomes de carbone peuvent se déposer aux extrémités des tubes en prolongeant leur longueur. Lorsque, pour une raison quelconque, les pentagones se forment à l'extrémité des tubules, ces derniers se ferment. La croissance axiale sera stoppée mais une nouvelle enveloppe pourra se former sur la surface extérieure du tube en suivant ce mécanisme de croissance couche par couche. Ceci a été confirmé expérimentalement. En répétant ce processus de croissance, un tubule grandira aussi bien en longueur qu'en épaisseur. Si le taux de croissance axiale est dominant par rapport au taux de croissance radiale, le tubule obtenu est un tubule à paroi unique. Si les taux de croissance axiale et radiale sont comparables, il se formera des particules sphériques.

Il semblerait que les tubules à parois uniques ne se forment qu'à partir de couches de graphène de faibles dimensions, alors que les tubules à parois multiples nécessitent des couches de graphène étendues (largeur $> 20\text{\AA}$). Une image par STM de tels tubules est montrée dans la figure suivante, les formes cylindriques sont bien déployées.

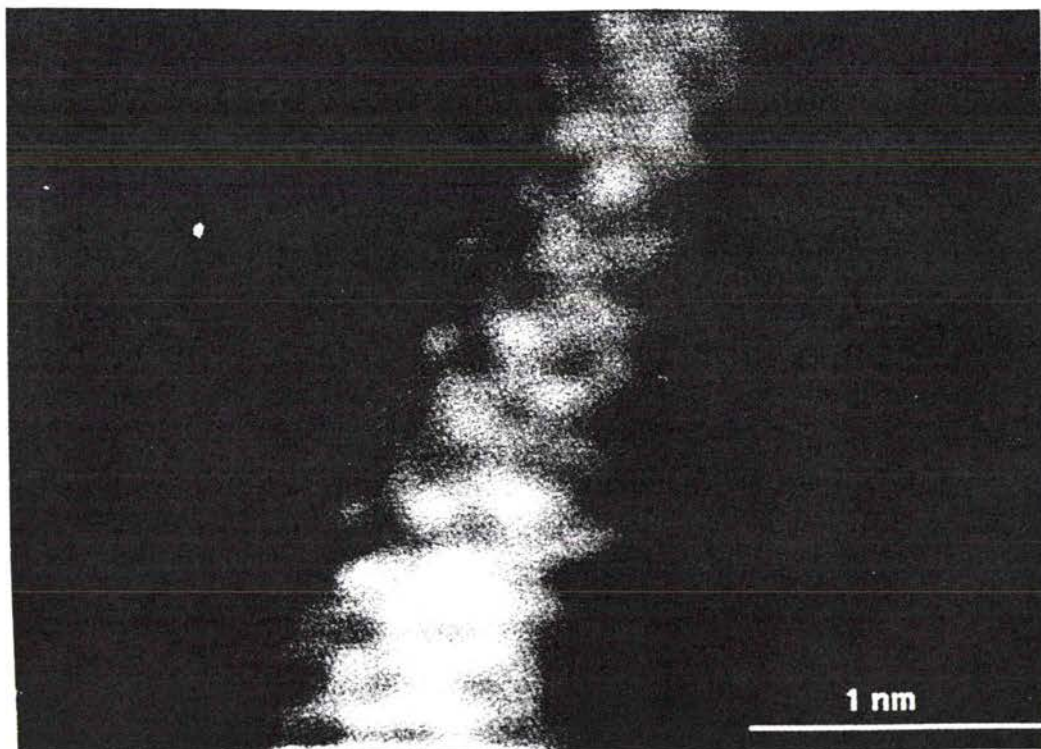


Une image STM des multi-tubules

Le tubule étant une forme particulière de graphite, il doit présenter des propriétés électroniques et mécaniques spécifiques. Des calculs sur la structure électronique utilisant un potentiel approprié, suggèrent que, aussi bien le diamètre du tubule que son arrangement hélicoïdal interviennent dans la taille du gap, il en résulte un comportement électronique allant du métal au semi-conducteur.

En d'autres termes, si l'on peut déterminer expérimentalement le diamètre et le pas d'un tubule, on peut alors prédire ses propriétés électroniques. Les propriétés électroniques des tubules ont été examinées théoriquement en termes d'énergie de contrainte due aux courbures du tubule. Toutefois, ces propriétés n'apparaissent que pour des tubules ayant un diamètre de l'ordre de 1 nm et ne comportant qu'une seule paroi. Toutes ces prédictions théoriques attendent des vérifications expérimentales. On observe dans certains cas des arrangements coaxiaux. Et l'espace inter-couche est de $3.4\text{\AA}$, alors que l'espace inter-plan dans le graphite est de $3.35\text{\AA}$.

Pour produire un nanotube isolé ou à paroi unique, on utilise en général un arc électrique vaporisant du graphite à une température supérieure à 3000°C . Les tubules isolés sont formés à partir d'une seule couche de graphite. La surface de ces tubules est constituée par un réseau en "nid d'abeilles" comme dans le cas du graphite plan (graphène).



Une image STM d'un nanotube isolé de $10\text{\AA}$ en diamètre

La première étape à effectuer avant de produire des tubules à enveloppe unique d'un diamètre d'environ 1nm, est d'étudier le mécanisme de croissance des tubules. Ensuite, on utilise ces données pour produire des tubules. Cependant, un tel nanotube idéal a été obtenu par hasard par dépôt avec l'aide d'un arc de carbone. On a ensuite répété cette opération de dépôt, en injectant des catalyseurs métalliques tels que le fer et le cobalt dans la vapeur de carbone. Dans cette opération, les tubules à simples parois ont été trouvés dans les dépôts de suie collectés sur les parois intérieures d'une chambre à arc similaire à celle utilisée pour la production de fullerènes, alors que les tubules à plusieurs couches ont été formés sur la cathode de carbone. Manifestement les nouveaux tubules grandissent pendant la phase gazeuse dans un espace similaire à celui utilisé pour produire des fullerènes¹. La suie collectée est composée de particules de cémentite (Fe_3C) recouvertes de fines couches de graphite, de matériaux carbonés et d'un petit nombre de tubules à paroi unique.

Les méthodes d'étude de la structure électronique du graphite ne peuvent être appliquées qu'aux tubules isolés que l'on suppose formés par enroulement d'un seul plan de graphite. Selon l'axe d'enroulements du plan de graphène choisi, on obtiendra l'un des trois types des nanotubes à savoir: les nanotubes en zig-zag, les nanotubes armchairs et les nanotubes chiraux.

Nous adoptons le modèle de Slonczewski-Weiss du graphène, en y introduisant les modifications nécessitées par la déformation du plan graphitique permettant la formation de tubules.

Dans une première partie, nous détaillons le plus possible l'étude des éléments de base pour le graphite. Nous présentons aussi la méthode de liaisons fortes ainsi que les outils qui permettent son application pratique selon le modèle de Slonczewski-Weiss au cas du graphite.

¹Deux électrodes verticales sont installées au centre de la chambre. L'anode, qui est l'électrode supérieure, est un batonnet de carbone graphite de 10nm de diamètre. La cathode, un batonnet de carbone de 20nm de diamètre, est faiblement ondulée de façon à capter les petites particules de fer pendant l'évaporation. La chambre d'évaporation est remplie avec un mélange de gaz consistant en 10 torr de méthane et 40 torr d'argon. L'arc à décharge est généré par un courant continu de 200A sous une tension de 20V entre les électrodes. Le fer se mélange pour former une goutte et génère de la vapeur de fer qui refroidit et condense en de petites particules de carbone de fer autour de la cathode. La vaporisation de fer se fait en même temps que la production de suie, les deux à partir du méthane et par évaporation à partir de la cathode de carbone.

Le rôle catalytique du fer est bien connu dans la production de fibres de carbone, dans lesquels des particules de fer sont trouvées sur les bouts des fibres; elles agissent comme centres de dépôt hétérogènes pour les atomes de carbone de la phase vapeur. Dans les expériences concernant les tubules, on ne trouve pas de particules de fer aux bouts des tubules. On suppose néanmoins que des particules de fer atomique, agissant vraisemblablement comme des catalyseurs homogènes dans la phase vapeur, assistent à la formation de tubules à simple paroi.

Dans une seconde partie, nous présenterons une étude physique des nanotubes à partir de leur mode de construction et nous déterminerons la forme d'un potentiel supplémentaire responsable de la déformation du plan du graphène. Puis nous étudierons leur comportement électronique grâce à leur symétrie en nous servant du modèle de Slonczewski-Weiss. Nous définirons plus particulièrement deux classes de nanotubes: les nanotubes simples et les nanotubes chiraux. Nous discuterons cas par cas la présence éventuelle d'une bande interdite au niveau de Fermi et calculerons, le cas échéant, sa largeur.

Chapitre 1

LE GRAPHITE

Chapitre 1

LE GRAPHITE

1.1 Introduction

Les études des rayons X montrent que le réseau d'un monocristal de graphite est constitué d'atomes de carbone disposés dans des plans parallèles. Dans chacune de ces couches appelées également "graphène", les différents atomes de carbone se répartissent sur un réseau hexagonal.

Le graphite cristallise sous deux structures: le graphite hexagonal et le graphite rhomboédrique (rare et instable). Ces deux types de graphite se distinguent par leurs séquences de plans non-équivalents notés ABAB pour le graphite hexagonal et ABCA pour le graphite rhomboédrique. On ne s'intéressera par la suite qu'au graphite hexagonal dont la structure a été déterminée par Bernal[1] et Maughin[2].

Ce chapitre sera donc une description de la structure du graphite et un rappel de ses propriétés de base.

1.2 Structure du graphite

Le graphite naturel est composé de plans de graphène, empilés selon la séquence ABAB, sur lesquels les atomes de carbone sont placés aux sommets d'hexagones. Les couches sont empilées de manière ordonnée avec une translation horizontale Δ , par rapport à sa voisine immédiate, égale à la distance carbone-carbone premiers voisins. L'ensemble du cristal est une succession alternée de translations $+\Delta$, $-\Delta$, $+\Delta$, etc. La plus petite distance carbone-carbone notée d_{cc} est égale à 1.420 Å, et la distance entre deux plans successifs notée d_{pp} vaut 3.35 Å. (voir Fig 1.1)

Chaque couche est dotée d'une très forte cohésion interne, par contre la cohésion entre les couches est faible, et ceci permet au graphite de se cliver facilement.

1.2.1 Structure bidimensionnelle du graphite

La cellule élémentaire plane du graphite pur (Fig 1.2) est hexagonale, elle est composée d'un motif comprenant deux atomes de carbone A et B et de deux vecteurs de translations élémentaires $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$. Les paramètres de la maille sont: $\|\mathbf{a}_1\| = \|\mathbf{a}_2\| = a = 1.420\sqrt{3} \text{ \AA} = 2.46 \text{ \AA}$.

Dans le repère orthonormé $(O, \mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y)$ les vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ont pour composantes:

$$\mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} -a \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \begin{bmatrix} a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \end{bmatrix}$$

Quant aux atomes A et B du motif, leurs coordonnées sont exprimées dans le repère hexagonal $(O, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$:

$$A = [0, 0] \quad B = [1/3, 2/3]$$

1.2.2 La maille du graphite

La cellule tridimensionnelle est définie à l'aide de la structure bidimensionnelle du graphène et d'un troisième vecteur noté $\mathbf{a}_3$ et tel que $\|\mathbf{a}_3\| = 2d_{pp} = 6.70 \text{ \AA}$ (Fig 1.3).

La maille du graphite est donc batie à l'aide des trois vecteurs $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et $\mathbf{a}_3$ définis de la façon suivante:

$$\mathbf{a}_1 = \begin{bmatrix} -a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \begin{bmatrix} a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{a}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix}$$

Les angles de la maille tridimensionnelle $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$, $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ et $(\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1)$ sont respectivement γ, α et β avec:

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$$

compte tenu de la non-équivalence entre deux plans successifs le motif de la maille contient quatre atomes A, B, C et D dont les coordonnées sont:

$$A = [0, 0, 1/4] \quad B = [1/3, 2/3, 1/4] \quad C = [2/3, 1/3, 3/4] \quad D = [1, 1, 3/4]$$

Ainsi le volume Ω_d de la maille élémentaire est:

$$\Omega_d = (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 = \sqrt{3}/2 a^2 c = 35.15 \text{ \AA}^3$$

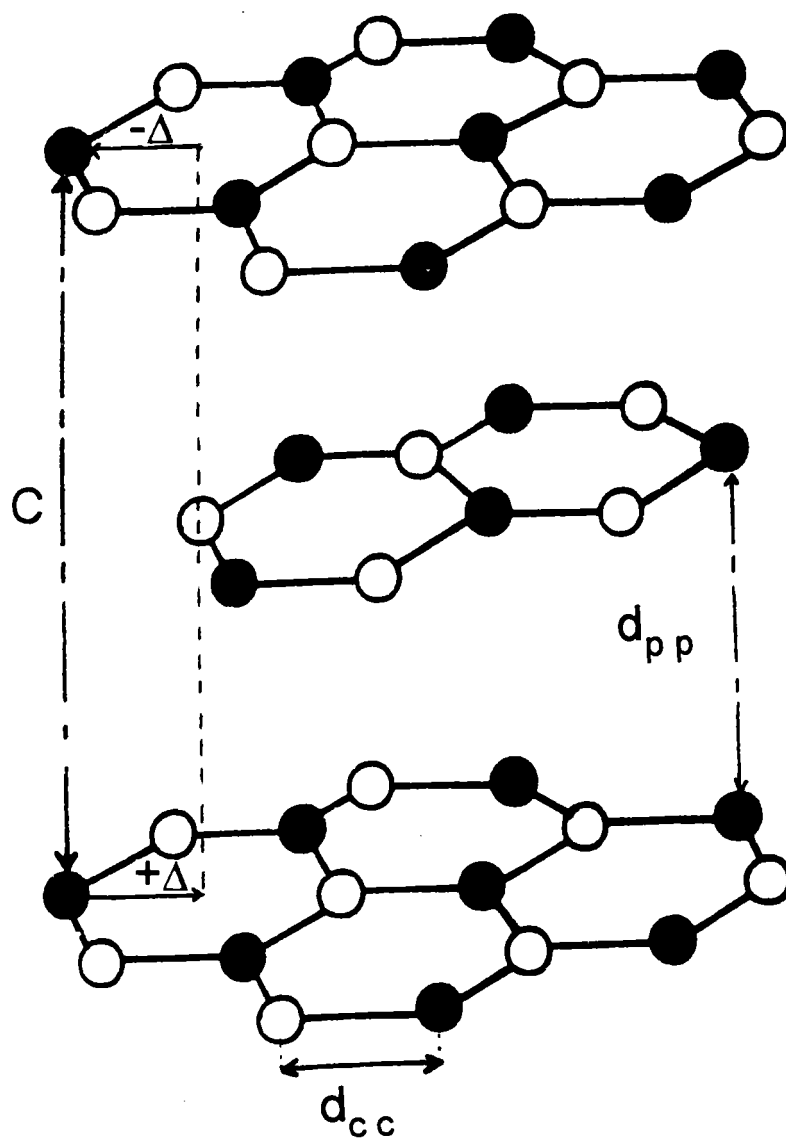


Figure 1.1: Structure tridimensionnelle du graphite ABAB

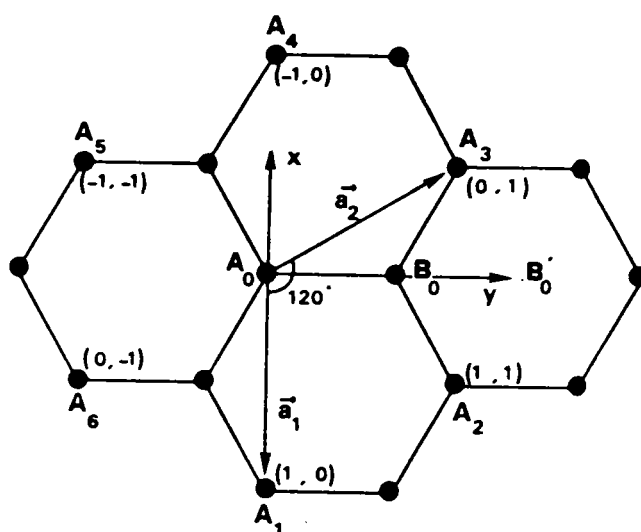


Figure 1.2: Cellule élémentaire plane du graphite

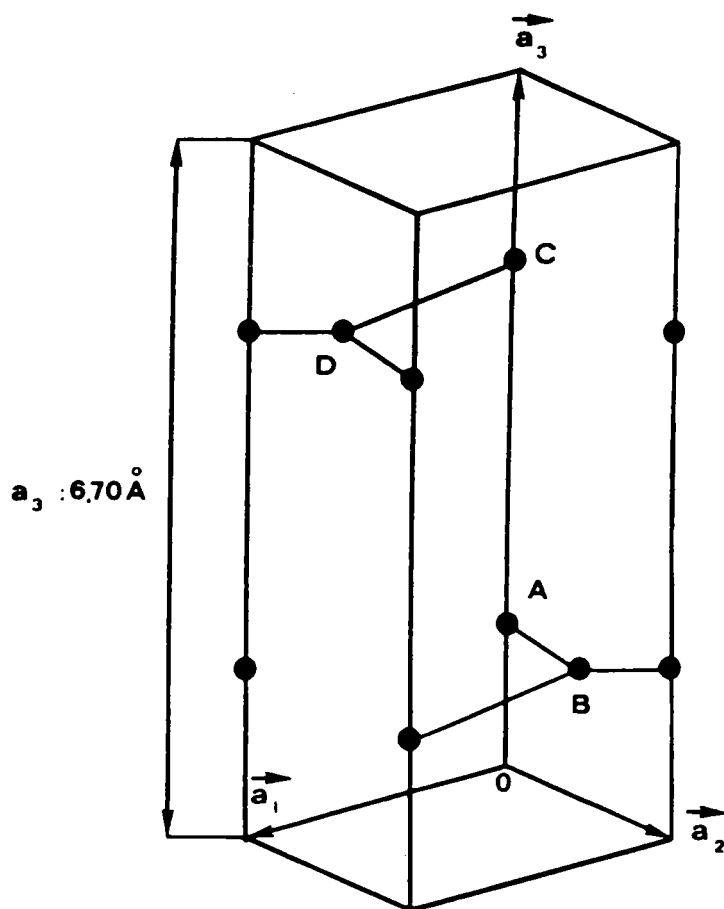


Figure 1.3: Cellule tridimensionnelle du graphite

1.3 Potentiel périodique

1.3.1 Modèle d'électron libre

Réseau direct, et réseau réciproque

Le cristal possède une structure périodique tridimensionnelle. Les vecteurs indépendants ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) qui forment une base de l'espace direct, sont des vecteurs de translation. Ils ne sont ni unitaires ni mutuellement orthogonaux: la base n'est pas trirectangle.

Le volume construit à partir de $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ est celui de la cellule unitaire de l'espace direct:

$$\Omega_d = (\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3) = (\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

Dans le réseau direct, un point M est défini par :

$$\mathbf{OM} = \mathbf{r} = \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} \quad (1.2)$$

où O est l'origine du réseau. Si x_{α} est un nombre entier alors le point M représente une position d'un atome du réseau.

On définit alors les vecteurs de base du réseau réciproque :

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega_d} \mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega_d} \mathbf{a}_3 \wedge \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega_d} \mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$, et $\mathbf{b}_3$ ne sont ni unitaires, ni mutuellement orthogonaux. Ils ont la dimension L^{-1} , et sont perpendiculaires aux vecteurs du plan de l'espace direct.

Dans cette base, un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ est exprimé par :

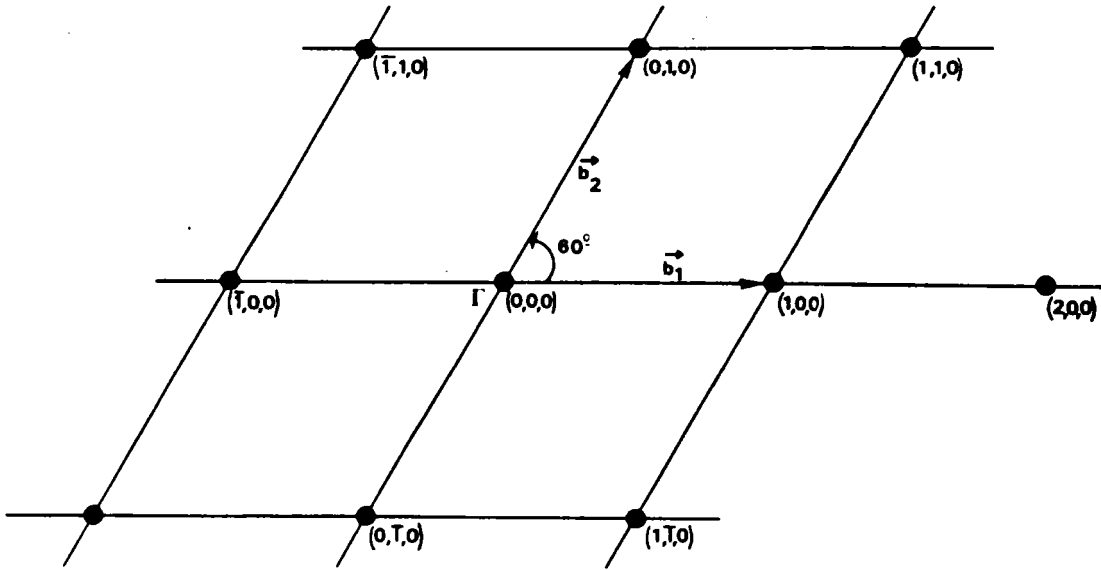
$$\mathbf{k} = \sum_{\alpha=1}^3 k_{\alpha} \mathbf{b}_{\alpha} \quad (1.4)$$

où les k_{α} sont des nombres sans dimension.

Si les k_{α} sont des nombres entiers, alors $\mathbf{k}$ représente un vecteur du réseau réciproque. Ainsi le volume de la cellule élémentaire Ω_r construit sur $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ est:

$$\Omega_r = (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) = \frac{8\pi^3}{\Omega_d} = 7.04 \text{ \AA}^{-3} \quad (1.5)$$

A l'aide de l'écriture des vecteurs du réseau direct dans une base orthonormée (relation 1.1), il est facile de préciser les vecteurs du réseau réciproque:

Figure 1.4: Le réseau réciproque du graphite

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\Omega_d} \begin{bmatrix} a/2 \\ \sqrt{3}a/2 \\ 0 \end{bmatrix} \wedge \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{bmatrix} = \frac{2\pi}{\Omega_d} \begin{bmatrix} ac\sqrt{3}/2 \\ -ac/2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Or } \Omega_d = \sqrt{3} \frac{a^2 c}{2}$$

Donc:

$$\mathbf{b}_1 = \begin{bmatrix} 2\pi/a \\ -2\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{bmatrix}$$

De même,

$$\mathbf{b}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 4\pi/\sqrt{3}a \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{b}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -2\pi/c \end{bmatrix}$$

Les modules de $\mathbf{b}_1$ et de $\mathbf{b}_2$ sont identiques, l'angle formé entre eux est de $\frac{\pi}{3}$ tandis que l'angle formé entre $\mathbf{b}_1$ et $\mathbf{b}_3$ d'une part et $\mathbf{b}_2$ et $\mathbf{b}_3$ d'autre part vaut $\frac{\pi}{2}$. Le réseau réciproque du graphite est également un réseau de type hexagonal. À partir d'une origine Γ choisie dans le cristal on peut donc bâtir le réseau réciproque. (Fig 1.4)

Condition aux limites

Pour décrire les états des électrons du cristal, il est nécessaire de résoudre l'équation de Schroedinger:

$$\widehat{H} | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle = E | \Psi(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (1.6)$$

où

$\Psi(\mathbf{r}, t)$: fonction d'onde dépendante du temps

E : énergie mécanique totale

$\widehat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W$: opérateur "Hamiltonien"

Pour un état stationnaire,

$$\Psi \rightarrow \Psi_n(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \Phi_n(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

avec Φ_n solution de:

$$\widehat{H} | \Phi_n(\mathbf{r}) \rangle = E_n | \Phi_n(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.8)$$

E_n est la valeur propre de l'opérateur $\widehat{H}$ associée au vecteur propre $\Phi_n(\mathbf{r})$. Le potentiel V du cristal est périodique, ce qui veut dire que pour toute translation $\mathbf{T} = \sum_{\alpha=1}^3 n_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha}$, où n_{α} est un nombre entier, on a:

$$W(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = W(\mathbf{r}) \quad (1.9)$$

Explicitons, maintenant l'équation de Schroedinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W(\mathbf{r}) \right] | \Phi(\mathbf{r}) \rangle = E | \Phi(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.10)$$

Dans une première approximation, $W(\mathbf{r})$ peut être remplacé par une constante W_0 : on parlera de modèle d'électrons libres[3,4].

Dans le cas du mouvement monodimensionnel (axe Ox), la solution de l'équation de Schroedinger est alors donnée par:

$$\Phi''(x) = -k_x^2 \Phi(x) \quad (1.11)$$

où

$$k_x^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E_x - W_0) \quad (1.12)$$

Si $E_x > W_0$, la solution est:

$$\Phi(x) = A e^{\pm i k_x x} \quad (1.13)$$

Généralisons, à trois dimensions.

$$\widehat{H} = \widehat{H}_x + \widehat{H}_y + \widehat{H}_z \quad (1.14)$$

et

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi(x)\Phi(y)\Phi(z) \quad (1.15)$$

La solution obtenue est:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Phi_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.16)$$

Dans le cas d'un milieu infini, la solution est une onde plane. Dans le cas réel, le cristal est limité, et l'électron ne peut s'échapper: on peut donc ajouter une condition supplémentaire:

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s} = 0 \quad (1.17)$$

où $\mathbf{r}_s$ est la position d'un vecteur d'un point de la surface du cristal.

L'écriture de la continuité de la fonction d'onde et de ses premières dérivées mène à la quantification de l'énergie.

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + 2N_1\mathbf{a}_1 + 2N_2\mathbf{a}_2 + 2N_3\mathbf{a}_3 \quad (1.18)$$

Utilisons la relation (1.3), nous obtenons:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.19)$$

Et avec l'aide des relations (1.2) et (1.4), nous arrivons à:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}' = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + 2\pi[2N_1k_1 + 2N_2k_2 + 2N_3k_3] \quad (1.20)$$

Pour satisfaire à l'identité $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}$, la condition $k_\alpha = \frac{n_\alpha}{2N_\alpha}$, où n_α est un entier, est nécessaire et suffisante.

1.3.2 Fonctions de Bloch

Si on résume, pour l'équation (1.8) c-à-d $\hat{H} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = E | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$ avec $\mathcal{W}(\mathbf{r}) = \mathcal{W}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, la solution $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, fonction propre de l'opérateur $\hat{H}$, doit satisfaire à:

$$\hat{T} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \rangle \quad (1.21)$$

avec $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, n_α est un nombre entier, et $\hat{T}$ opérateur translation

La solution $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une "fonction de Bloch" de type:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.22)$$

où

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.23)$$

$U_{\mathbf{k}}$ est donc périodique, et si nous évaluons le produit scalaire.

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \mathbf{r} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \rangle = \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (1.24)$$

on a:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$$

Utilisons (1.22) et (1.23)

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \langle \mathbf{r} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.25)$$

En comparant (1.24) et (1.25), nous obtenons:

$$\hat{T} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (1.26)$$

Ceci indique que les fonctions de Bloch sont les fonctions propres de l'opérateur translation pour la valeur propre $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$. Comme le potentiel cristallin est périodique, les points $\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} + \mathbf{T}$ sont équivalents et donc

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (1.27)$$

or

$$[\hat{H}, \hat{T}] = \hat{0} \quad (1.28)$$

$\hat{H}$ et $\hat{T}$ commutent, et ces opérateurs ont des états propres communs, ce sont des fonctions de Bloch. Utilisons (1.28)

$$\hat{H}\hat{T} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \hat{T}\hat{H} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$$

et à l'aide de (1.21) et (1.8), nous obtenons:

$$\hat{H} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \rangle = E_{\mathbf{k}} | \Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \rangle \quad (1.29)$$

Ce résultat indique que $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ et $\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ sont solutions de l'équation (1.8) pour la même valeur de l'énergie $E_{\mathbf{k}}$.

1.4 Facteur de structure

Dans un cristal, le système d'axes de coordonnées qui permet d'identifier les différentes cellules du réseau aura pour origine O. Et on suppose que chaque cellule unitaire est multiple d'ordre m; on note $A_1, A_2, \dots, A_m$ les m atomes de la cellule origine. Dans une cellule, on peut identifier les différents atomes A_i par rapport à A_1 . Et on écrit:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_1 \mathbf{A}_i \quad (1.30)$$

Si $\mathbf{OA}_1 = \mathbf{l}$ (Fig 1.5) et si M est un point de la l^{ieme} cellule, $\mathbf{A}_i \mathbf{M}$ s'écrit:

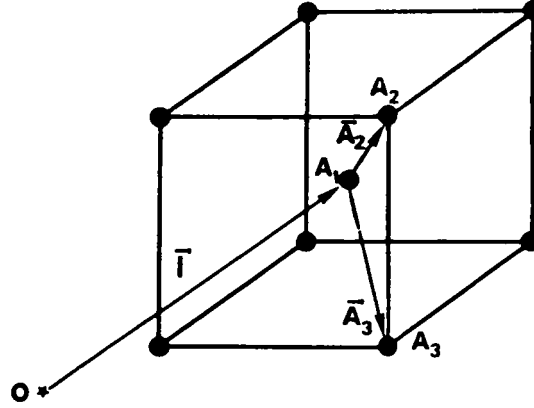


Figure 1.5: Identification des points du réseau et cellule unitaire

$$\mathbf{A}_i \mathbf{M} = \mathbf{A}_i \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1 \mathbf{O} + \mathbf{OM} = -\mathbf{A}_i - \mathbf{l} + \mathbf{r} \quad (1.31)$$

Le potentiel cristallin est périodique dans l'espace direct, et peut être développé en série de Fourier.

Toute fonction peut être écrite dans "la base $\mathbf{p}$ ", la base des fonctions propres de l'opérateur d'impulsion $\mathbf{p}$ ou base des fonctions d'onde planes. Ce développement en série de fonctions d'ondes planes peut être écrit:

$$\Psi = \sum_{\mathbf{k}} a(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.32)$$

La sommation se fait sur la première zone de Brillouin, avec

$$a(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega_d} \Psi e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r \quad (1.33)$$

L'intégration se fait sur la cellule élémentaire unitaire de l'espace direct de volume Ω_d .

Etudions, maintenant le potentiel au point $\mathbf{M}$. En ce point le potentiel est la somme de tous les potentiels dus à la présence des m atomes des l cellules unitaires;

$$V(\mathbf{A}_i \mathbf{M}) = \sum_{l,i} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{A}_i) \quad (1.34)$$

où V_a est un potentiel atomique. Les coefficients du développement en série de Fourier dans l'espace réciproque sont donnés par (1.32) et (1.33).

Donc

$$V(\mathbf{A}_i \mathbf{M}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.35)$$

et

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega_d} \int_{\Omega_d} V(\mathbf{A}_i \mathbf{M}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d^3 r \quad (1.36)$$

et à l'aide de (1.34), nous réécrivons:

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega_d} \sum_{\mathbf{l}, i} \int_{\Omega_d} V_a(\mathbf{r} - \mathbf{l} - \mathbf{A}_i) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d^3 r \quad (1.37)$$

et par changement d'origine; $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' + \mathbf{l} + \mathbf{A}_i$, nous arrivons à:

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{1}{\Omega_d} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{l}} \sum_i \int_{\Omega_d} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{A}_i} V_a(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} d^3 r' \quad (1.38)$$

or,

$$\sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{l}} = N$$

Donc

$$V_{\mathbf{G}} = \frac{N}{\Omega_d} S_{\mathbf{G}} \int_{\Omega_d} V_a(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} d^3 r' \quad (1.39)$$

où

$$S_{\mathbf{G}} = \sum_i e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{A}_i} \quad (1.40)$$

est le facteur de structure du cristal étudié.

Facteurs de structure du graphite

Considérons les interactions entre les orbitales et les potentiels centrés sur les différents atomes en nous limitant aux atomes premiers voisins. Il y a plusieurs sites équivalents pour un atome donné: par exemple, un atome A possède trois voisins B et six voisins A dans le plan. Ceci donne lieu aux facteurs de structure de la forme:

$$\sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} \mathbf{B}_i} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^6 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} \mathbf{A}_i} \quad (1.41)$$

Facteurs AA, BB, CC et DD

L'atome A_0 pris pour origine possède six voisins dans le plan:

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_1 = (1,0,0)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_2 = (1,1,0)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_3 = (0,1,0)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_4 = (-1,0,0)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_5 = (-1,-1,0)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_6 = (0,-1,0)$$

On obtient évidemment des résultats identiques pour les atomes B, C ou D.

$$F_1(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^6 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0\mathbf{A}_i} = 2\cos 2\pi k_1 + 2\cos 2\pi k_2 + 2\cos 2\pi(k_1 + k_2) \quad (1.42)$$

Pour les atomes localisés dans les seconds plans voisins, on a :

$$\mathbf{A}_0\mathbf{A}_7 = \mathbf{a}_3 \text{ et } \mathbf{A}_0\mathbf{A}_8 = -\mathbf{a}_3$$

et

$$\sum_{i=7}^8 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0\mathbf{A}_i} = e^{-2\pi i k_3} + e^{2\pi i k_3} = 2 \cos k_z c \quad (1.43)$$

avec $k_z = \frac{2\pi}{c} k_3$

Facteur AB et CD

Les configurations AB et CD sont équivalentes. Nous avons:

$$\mathbf{A}_0\mathbf{B}_1 = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{B}_2 = \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, 0\right)$$

$$\mathbf{A}_0\mathbf{B}_3 = \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, 0\right)$$

et

$$F_2(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0\mathbf{B}_i} = e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1+2k_2)} + e^{\frac{2\pi i}{3}(2k_1+k_2)} + e^{-\frac{2\pi i}{3}(k_1-k_2)} \quad (1.44)$$

Notons aussi que:

$$\sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}_0\mathbf{D}_i} = \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{B}_0\mathbf{A}_i} = [F_2(\mathbf{k})]^* \quad (1.45)$$

$F_2(\mathbf{k})$ et $F_1(\mathbf{k})$ peuvent être associés facilement en évaluant:

$$[F_2(\mathbf{k})]^2 = [F_2(\mathbf{k})] \cdot [F_2(\mathbf{k})]^* = 3 + 2\cos 2\pi k_1 + 2\cos 2\pi k_2 + 2\cos 2\pi(k_1 + k_2)$$

Donc

$$F_2(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + F_1(\mathbf{k})} \quad (1.46)$$

Facteur AC

Les deux atomes de carbone du type C voisins de A tels que:

$$A_0C_1 = \frac{a_3}{2} \text{ et } A_0C_2 = -\frac{a_3}{2}$$

et

$$\sum_{i=1}^2 e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0C_i} = e^{-2\pi i k_3} + e^{2\pi i k_3} = 2 \cos \frac{k_z c}{2} \quad (1.47)$$

Facteur AD, CB et BD

Les six atomes du carbone D_i premiers voisins de A_0 sont situés de l'autre côté du plan du graphite qui contient A_0 .

$A_0D_i = A_0C_1 + C_1D_i$ ($i = 1, 2, 3$) pour le plan supérieur.

$$\sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0D_i} = e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0C_1} \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot C_1D_i} = e^{-2\pi i k_3} [F_2(\mathbf{k})]^*$$

$A_0D_i = A_0C_2 + C_2D_i$ ($i = 4, 5, 6$) pour le plan inférieur.

$$\sum_{i=4}^6 e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0D_i} = e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0C_2} \sum_{i=1}^3 e^{-i\mathbf{k} \cdot C_2D_i} = e^{2\pi i k_3} [F_2(\mathbf{k})]^*$$

Par conséquent

$$\sum_{i=1}^6 e^{-i\mathbf{k} \cdot A_0D_i} = 2 \cos \frac{k_z c}{2} [F_2(\mathbf{k})]^* \quad (1.48)$$

Identiquement, on obtient:

$$\sum_{i=1}^6 e^{-i\mathbf{k} \cdot C_0B_i} = 2 \cos \frac{k_z c}{2} [F_2(\mathbf{k})] \quad (1.49)$$

$$\sum_{i=1}^6 e^{-i\mathbf{k} \cdot B_0D_i} = 2 \cos \frac{k_z c}{2} [F_2(\mathbf{k})] \quad (1.50)$$

1.5 La zone de Brillouin du graphite

Le cristal étant périodique, ses fonctions d'ondes peuvent être développées en fonctions d'onde de Bloch: $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$

La fonction $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est définie de même périodicité que le cristal. Soit $\mathbf{I}$ un vecteur du réseau direct:

$$\mathbf{I} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

où n_1, n_2 , et n_3 sont des entiers quelconques

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{I}) &= U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{I})e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{I})} \\ &= U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{I})}\end{aligned}$$

On peut écrire d'autre part le vecteur $\mathbf{k}$ sous la forme: $\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$; où $\mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque et $\mathbf{k}'$ un élément de la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$$

avec k_1, k_2 et k_3 des entiers et

$$\mathbf{k}' = k'_1 \mathbf{b}_1 + k'_2 \mathbf{b}_2 + k'_3 \mathbf{b}_3$$

avec k'_1, k'_2 et $k'_3 \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$

Compte tenu des relations liant vecteurs des réseaux réciproque et direct:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

on peut réécrire:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{I}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{I}}$$

La première zone de Brillouin du graphite

Cette zone appartient au réseau réciproque. Elle se construit en traçant des segments liant le point Γ , origine choisie précédemment, aux noeuds voisins (Fig 1.6 et 1.7) et en construisant les plans médiateurs de ces segments[7,9]. La première zone de Brillouin du graphite est un prisme hexagonal (Fig 1.8) de côté $\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$ et de hauteur $\frac{2\pi}{c}$. Son volume est $V_{ZB} = |\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3| = \frac{8\pi^3}{\Omega_d}$. La notation conventionnelle de G. F. Koster[10] est utilisée pour les points et axes de haute symétrie.

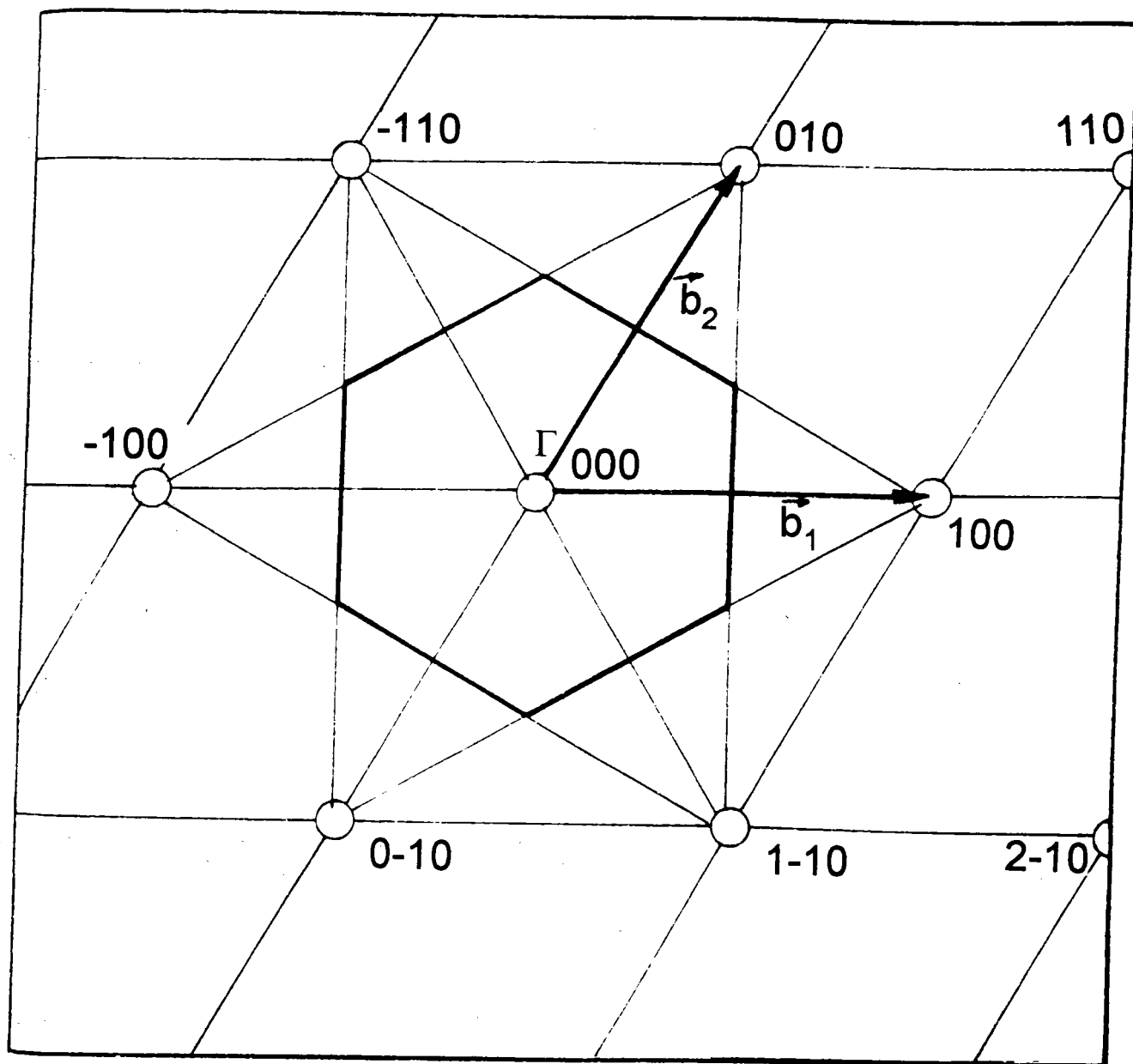


Figure 1.6: Constuction de la première zone de Brillouin dans le plan (b_1, b_2)

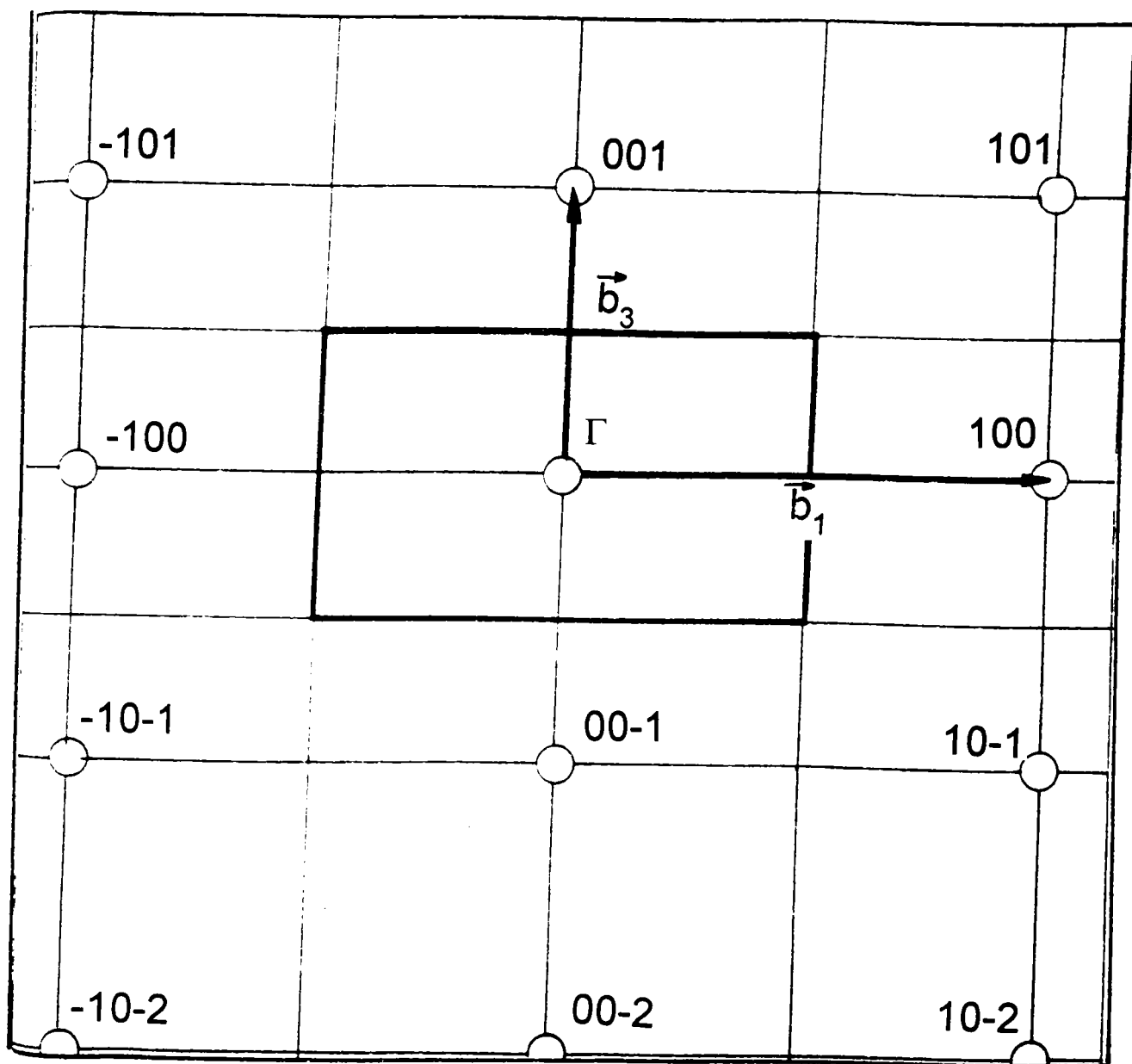


Figure 1.7: Constuction de la première zone de Brillouin dans le plan (b_1, b_3)

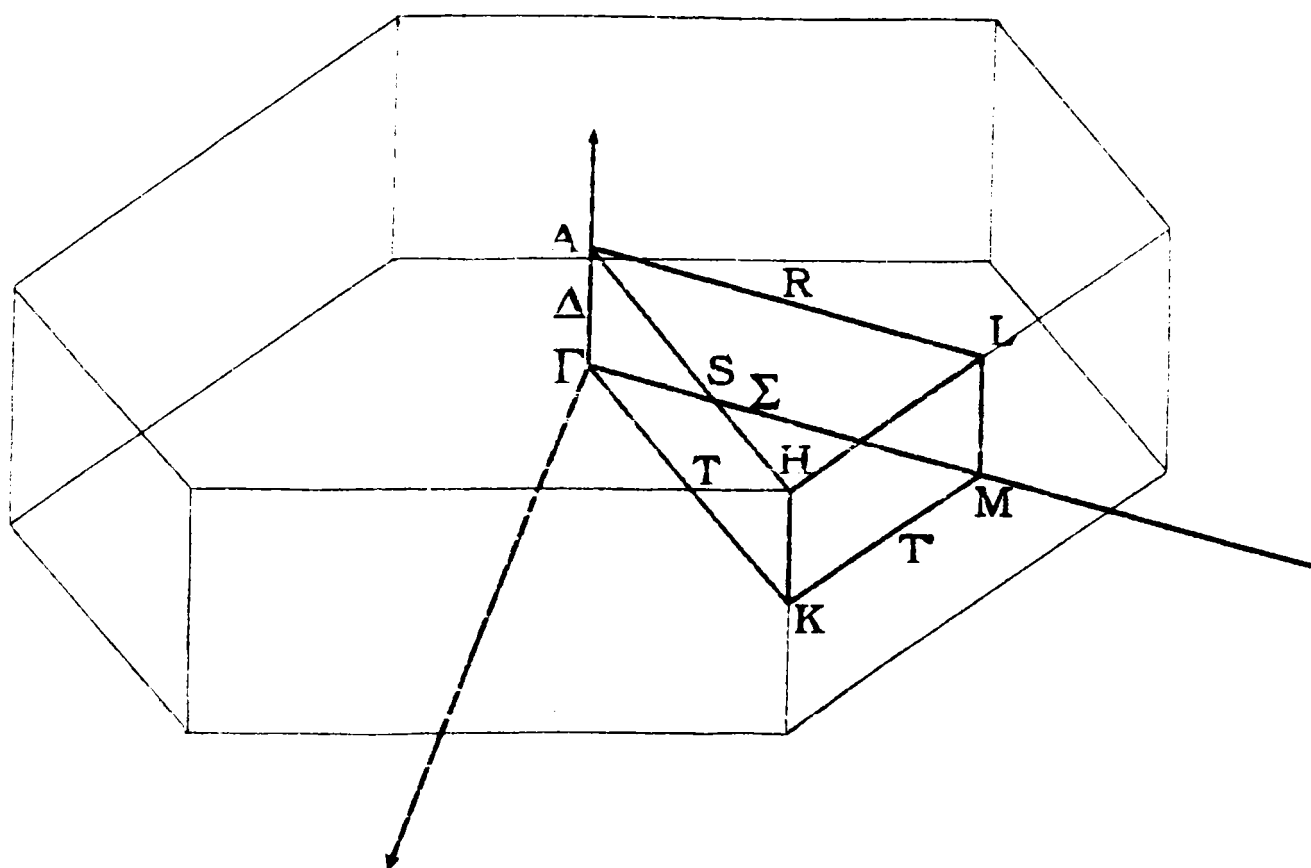


Figure 1.8: La zone de Brillouin du graphite

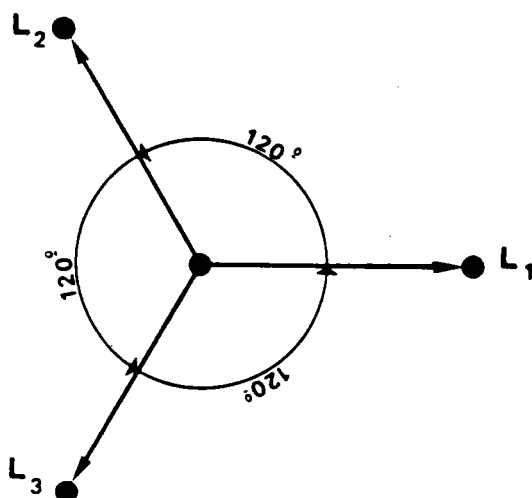


Figure 1.9: Hybridation trigonale du carbone

1.6 Etude des symétries du cristal

La structure cristalline du graphite correspond au groupe de symétrie D_{6h}^4 [11,16]. Ce groupe possède 24 éléments de symétrie. Ces éléments sont :

$\{E, \sigma_h, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', S_6, S_6^5, \sigma_d, \sigma_d', \sigma_d'', I, S_6^5, S_6, \sigma_y, \sigma_y', \sigma_y'', C_x, C_x', C_x'', C_6^5, C_6, C_2\}$

Ces opérations de symétrie peuvent être représentées par des matrices carrées d'ordre 3.

L'écriture de ces matrices, ainsi que la table de multiplication du groupe D_{6h}^4 sont données en appendice 1.

En utilisant la table de multiplication et les classes de symétrie, ces 24 éléments de symétrie sont réduits à 12 éléments de symétrie.

1.7 Les orbitales de Slater

Dans le graphite plan, chaque atome de carbone est lié à trois voisins par une liaison σ équivalente (Fig 1.9): on a une hybridation sp^2 des orbitales atomiques.

Les six électrons de l'atome du carbone sont distribués dans les couches K et L. Deux électrons $1S$ ($l = 0$) se trouvent sur la couche K ($n = 1$) et quatre électrons se trouvent sur la couche L ($n = 2$), dont deux sont à l'état $2S$ ($l = 0$) et deux à l'état $2P$ ($l = 1, m = 0, \pm 1$).

Les fonctions d'onde de ces états sont:

Etats S:

$$X_{1S} = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r}$$

$$X_{2S} = \frac{\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} (1 - \beta r) e^{-\beta r}$$

avec

$$\alpha = \frac{Z - \sigma_{1S}}{a_0} = 10.76 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\beta = \frac{Z - (\sigma_1 + \sigma_2)}{2a_0} = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

où $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ est le rayon de Bohr et σ_{ij} le coefficient d'écran
Etats P:

$$X_{2P}^{-1} = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$X_{2P}^0 = X_{2P_z} = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} r e^{-\beta r} \cos \theta$$

$$X_{2P}^1 = -\frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta e^{i\varphi}$$

X_{2P_z} est une fonction antisymétrique par rapport au plan du graphite et a une densité maximale dans la direction perpendiculaire à ce plan; le quatrième électron est donc un électron π . Il est délocalisé. Dans la suite on s'intéressera particulièrement à cet électron π responsable d'un grand nombre de propriétés électroniques et mécaniques du graphite. Les trois autres électrons participent aux liaisons σ dans le plan du graphite; ces liaisons font entre elles un angle de 120° et correspondent à un état hybridé sp^2 .

Les fonctions d'onde ou les orbitales atomiques [16,18] correspondant aux différents états s'obtiennent en multipliant les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ par les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$. Ces dernières sont les fonctions radiales de l'atome d'hydrogène dans lesquelles la charge $Z-s$ remplace la charge initiale: Z est le nombre de protons (six pour le carbone) et s une constante d'écran qui dépend de l'électron considéré.

Dans l'appendice 2, nous donnons tous les passages pour obtenir les fonctions d'onde ou orbitales de Slater [15,21] ainsi que la formation des états hybridés sp^2 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. A* **106**, 749 (1924)
- [2]. C. Maughin, *Bull. Soc. Fr. Min.* **49**, 32 (1926)
- [3]. C. Kittel, *Intoduction to solid state Physics*, John Wiley, New York, 1966.
- [4]. J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press. London, 1971.
- [5]. W. Mercurioff, *Aspects modernes de la physique des solides*, Masson, Paris. 1969.
- [6]. N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of the propoities of Metals and Alloys*. Dover, New York, 1958.
- [7]. W. Mercurioff, *La surface de Fermi des matériaux*, Masson, Paris, 1967.
- [8]. H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electriconic States in Crystals*. Nort Holland, Amsterdam, 1975.
- [9]. S. Mrozowski, *Phys. Rev.* **92**, 1320 (1953).
- [11]. G. F. Koster, *Solid State Phys.* **5**, 210 (1957).
- [12]. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York, 1970.
- [12]. D. L. Schonland, *Molecular Symmetry*, Van Nostrand-Reinhold, New York. 1971.
- [13]. F. Bassani and G. Pastori Parravicini, *Nuovo Cimento* **508(1)**, 95 (1967).
- [14]. J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*, Nort holland, Amsterdam, 1969.
- [15]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [16]. G. Watelle, P. Ganger, and G. Bertrand, *Exercices et Problèmes de Chimie générale*, Armand Collin, Paris, 1972.
- [17]. P. Barchewitz, *Spectroscopie atomique et moléculaire*, Masson, Paris, 1971.
- [18]. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laboë, *Mécanique quantique*, Hermann. Paris, 1973.
- [19]. L. J. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [20]. F. A. Berezin, *The Methods of Second Quantification*, Academic Press, New York, 1966.
- [21]. C. Ytzykson and J. B. Zuber, *Quantum Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1950.

Chapitre 2

STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE

Chapitre 2

STRUCTURE ELECTRONIQUE DU GRAPHITE

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est le calcul des structures de bandes du graphite. Passons en revue les différentes méthodes couramment utilisées[1]:

La méthode cellulaire: historiquement, c'est la première méthode développée pour calculer les niveaux d'énergies électroniques dans les solides[2-4]. La procédure est extrêmement simple: l'équation de Schroedinger est résolue dans une cellule atomique soumise aux conditions aux limites des fonctions d'onde de Bloch et de leurs dérivées. Dans certains cas de cristaux simples, la solution peut être obtenue sans difficulté car les conditions aux limites sont peu contraignantes. Mais dans d'autres cas, la complexité des conditions aux limites conduit à des difficultés mathématiques importantes.

La méthode variationnelle: est l'une des approches qui évitent les difficultés rencontrées dans la méthode cellulaire par l'application des conditions aux limites (cf également la méthode de Kohn et Rostoker[5]). Elle consiste à remplacer dans les calculs Ψ par $\Psi + \partial\Psi$. Le terme $\partial\Psi$ disparaît dans les calculs, mais obéit aux conditions aux limites décrites par le théorème de Bloch.

La méthode des fonctions planes augmentées: la difficulté essentielle rencontrée dans le calcul des bandes énergétiques réside dans le développement des fonctions d'onde sur des ondes planes. En effet, s'il est vrai que ces ondes planes satisfont aux conditions de Bloch, leur convergence est très lente à l'intérieur de la cellule atomique. Pour pallier cette difficulté Slater[6] a proposé de développer la fonction d'onde sur des ondes planes à l'extérieur de la cellule atomique, et sur des ondes sphériques à l'intérieur: le problème de la convergence est ainsi résolu.

La méthode $k \cdot p$: suppose les bandes d'énergies et les fonctions d'onde connues pour un point de référence de la zone de Brillouin k_0 . A partir de là on

forme $(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{p}$, avec $\mathbf{k}$ voisin de $\mathbf{k}_0$, on cherche l'énergie, puis on traite le terme $(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{p}$ qui est faible comme une perturbation, pour chercher l'énergie en $\mathbf{k}$.

La méthode de la fonctionnelle de la densité locale (L.D.A): le formalisme de Hartree-Fock néglige les corrélations de trajectoires des électrons de spins opposés: deux électrons de spins antiparallèles peuvent être au même endroit de l'espace. Dans ce sens, les paires d'électrons de spins antiparallèles sont traitées de manière très dissymétrique. L'approximation de la fonctionnelle de la densité locale est une méthode variationnelle dont l'avantage est de traiter les effets d'échange et de corrélation sur un pied d'égalité, contrairement à la procédure de Hartree-Fock.

La méthode des liaisons fortes: cette méthode suppose l'existence d'un ensemble de fonctions localisées sur les atomes de carbone. La $j^{\text{ème}}$ fonction du site i est notée $\Phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$, et la fonction de Bloch Ψ_j , telle que $\Psi_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \Phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$, est périodique pour un état du vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Ces fonctions sont de très bonnes approximations quand les distances séparant les atomes sont suffisamment grandes pour que les orbitales ne se recouvrent pas (méthode de Hückel [7]).

Chacune de ces méthodes n'est applicable que si certaines conditions sont vérifiées par le système étudié. Dans ce chapitre, en développant une théorie des bandes du graphite, nous essaierons de bien préciser les paramètres de Slonczewski-Weiss: car ils représentent les interactions entre les atomes de carbone dans le graphite; ces interactions seront classées selon leur degré de voisinage.

Parmi les méthodes de calcul des énergies des bandes, une méthode simple, et permettant le calcul de ces paramètres de Slonczewski-Weiss, est la méthode des liaisons fortes ou méthode L.C.A.O: combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Le graphite vérifie toutes les conditions nécessaires à l'application de cette méthode à savoir: que les électrons restent proches des sites atomiques, et qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les orbitales atomiques éloignées. Un rappel détaillé de cette méthode est donné en Appendice 4.

2.2 Approximation des liaisons fortes

Cette méthode fait intervenir des orbitales atomiques (indice l), centrées sur les différents sites des atomes de carbone (indice j avec $j=A,B,C$ et D). Nous avons N atomes de type j localisés en $\mathbf{R}_i^j$ ($i=1, 2, \dots, N$) obtenus par les translations $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$; N est le nombre de cellules unitaires. A partir des fonctions d'onde atomiques définies précédemment, on peut construire quatre fonctions de Bloch associées aux familles d'atomes A, B, C et D :

$$\Phi_{lj} = \Phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^j) \quad j = A, B, C, D \quad (2.1)$$

$$\Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,l} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i^j} \Phi_{lj,i} \quad j = A, B, C, D \quad \text{et} \quad l = \{X_1, X_2, X_3, X_4\} \quad (2.2)$$

avec X_l : fonction déduite des orbitales atomiques $\{1S, 2S, 2P_x, 2P_y, 2P_z\}$.

La fonction d'onde du cristal est une combinaison linéaire de toutes les fonctions d'onde atomiques. Ce qui conduit à une combinaison linéaire de vingt fonctions.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_j \lambda_j \Psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad j = A, B, C, D \quad (2.3)$$

Cette fonction $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$, fonction propre de l'Hamiltonien $\widehat{H}$, vérifie:

$$\widehat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \quad (2.4)$$

et

$$\sum_j \lambda_j \widehat{H} | \Psi_j \rangle = E \sum_j \lambda_j | \Psi_j \rangle \quad (2.5)$$

Projetons sur les états Ψ_k , on obtient:

$$\sum_j \lambda_j \langle \Psi_k | \widehat{H} | \Psi_j \rangle = E \sum_j \lambda_j \langle \Psi_k | \Psi_j \rangle \quad (2.6)$$

Soit,

$$\begin{aligned} H_{k,j} &= \langle \Psi_k | \widehat{H} | \Psi_j \rangle : \text{élément de matrice entre les états } \Psi_k \text{ et } \Psi_j \\ \xi_{k,j} &= \langle \Psi_k | \Psi_j \rangle : \text{intégrale de recouvrement entre les états } \Psi_k \text{ et } \Psi_j. \end{aligned}$$

Cette équation représente un système de vingt équations à vingt inconnues (λ_j). Pour éviter la solution triviale $\lambda_j = 0$, il faut réaliser :

$$\|H_{k,j} - E\xi_{k,j}\| = 0 \quad (2.7)$$

Cette condition est connue sous le nom d' "équation séculaire".

Par élimination des électrons de la couche profonde K (1S), ce déterminant séculaire $[20 \times 20]$ se réduit à un déterminant séculaire $[16 \times 16]$. Ce déterminant $[16 \times 16]$ ne tient pas compte de la séparation des éléments correspondant aux électrons σ et π . L'approximation des liaisons fortes appliquée au graphite doit comprendre les orbitales 2S, 2P_x, 2P_y et 2P_z pour les quatre atomes de carbone de la cellule unitaire.

La théorie des groupes ne prévoit pas le mélange des états σ et π . Johnston[8], à travers des études, basées sur les idées de Coulson[9-12], suggère que les bandes σ et π sont suffisamment distantes pour justifier le non recouvrement des bandes des

électrons σ et des bandes des électrons π . L'approximation $\sigma - \pi$ est très souvent utilisée lors de l'étude des molécules planes. Ceci permet de diviser toutes les orbitales atomiques de la couche de valence en orbitales σ , qui possèdent comme plan de symétrie le plan de la molécule, et en orbitales π , qui possèdent ce plan comme plan d'antisymétrie.

Apparemment les électrons π sont les moins liés, les plus mobiles, et bien souvent on ne tient compte que de ces électrons π . Le problème se réduit alors à l'étude des seules bandes π .

L'approximation $\sigma - \pi$ consiste donc à ne résoudre les équations que pour les orbitales atomiques π . La symétrie plane du graphite réduit le déterminant séculaire $[16 \times 16]$ à un déterminant séculaire $[4 \times 4]$.

Les équations associées sont :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \lambda_A \Psi_A + \lambda_B \Psi_B + \lambda_C \Psi_C + \lambda_D \Psi_D$$

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle : \text{élément de matrice entre les états } \Psi_i \text{ et } \Psi_j$$

$$\xi_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle : \text{intégrale de recouvrement entre les états } \Psi_i \text{ et } \Psi_j$$

$$i = A, B, C, D$$

$$j = A, B, C, D$$

avec $\hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle$, où E désigne l'énergie des électrons π .

Et le déterminant séculaire s'écrit:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E\xi_{AA} & H_{AB} - E\xi_{AB} & H_{AC} - E\xi_{AC} & H_{AD} - E\xi_{AD} \\ H_{BA} - E\xi_{BA} & H_{BB} - E\xi_{BB} & H_{BC} - E\xi_{BC} & H_{BD} - E\xi_{BD} \\ H_{CA} - E\xi_{CA} & H_{CB} - E\xi_{CB} & H_{CC} - E\xi_{CC} & H_{CD} - E\xi_{CD} \\ H_{DA} - E\xi_{DA} & H_{DB} - E\xi_{DB} & H_{DC} - E\xi_{DC} & H_{DD} - E\xi_{DD} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.8)$$

2.3 Paramètres de Slonczewski-Weiss

L'Hamiltonien des électrons dans le réseau du graphite est:

$$H = T + W(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

où : T : énergie cinétique de l'électron π
 $W(r)$: énergie potentielle de l'électron π

Si H_0 est l'Hamiltonien d'un électron $2p_z$ localisé en $\mathbf{r} - \mathbf{R}_i$ dans un atome isolé de carbone et $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ son énergie potentielle, on a:

$$H_0 = T + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.10)$$

alors on vérifie

$$H_0 | \Phi_i \rangle = E_0 | \Phi_i \rangle \quad (2.11)$$

où E_0 est l'énergie d'un électron $2p_z$ pour un atome de carbone isolé.

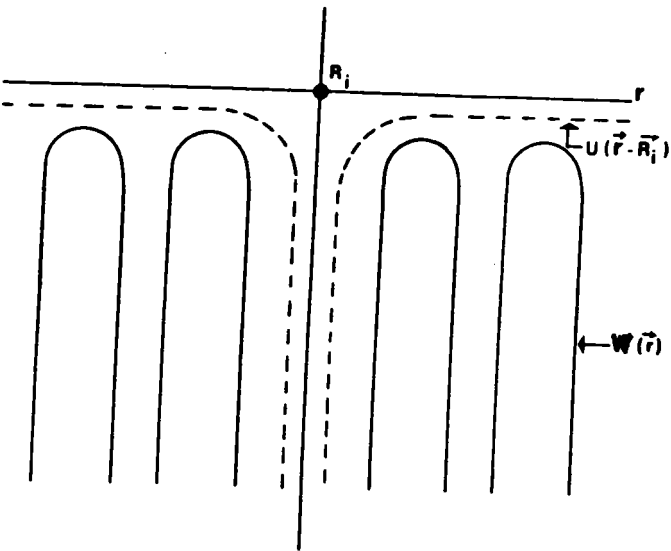


Figure 2.1: Energies potentielles

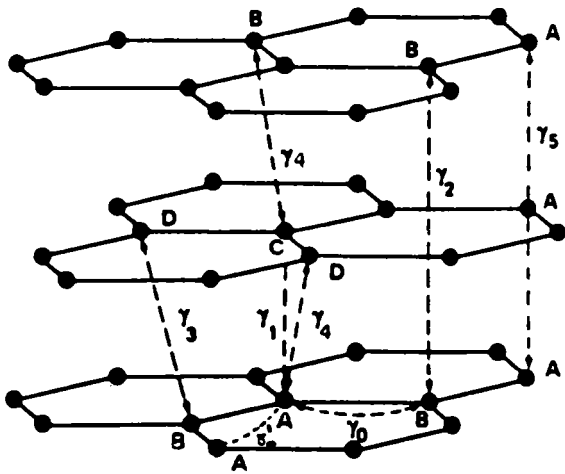


Figure 2.2: Paramètres de Slonczewski-Weiss

La quantité , $H' = W(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, est négative (Fig 2.1) et peut être considérée comme une perturbation. L'énergie potentielle $W(\mathbf{r})$ est périodique.

Slonczewski et Weiss[13] définissent les paramètres suivants:(Fig2.2)
Interaction entre deux atomes A et B d'un même plan de graphène:

$$\gamma_0 = -\langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \quad (2.12)$$

Interaction entre deux atomes A et C de deux plans premiers voisins:

$$\gamma_1 = \langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C) \rangle \quad (2.13)$$

Interaction entre deux atomes B (ou D) de plans seconds voisins:

$$\gamma_2 = 2\langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B - \mathbf{a}_3) \rangle \quad (2.14)$$

Interaction entre deux atomes B et D de plans premiers voisins:

$$\gamma_3 = \langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_D) \rangle \quad (2.15)$$

Interaction entre deux atomes A et D (ou B et C) de plans premiers voisins:

$$\gamma_4 = \langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_D) \rangle \quad (2.16)$$

Interaction entre deux atomes A (ou C) de plans seconds voisins:

$$\gamma_5 = 2\langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{a}_3) \rangle \quad (2.17)$$

Ils ont défini aussi:

$$\Delta_A = -\langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle \quad (2.18)$$

$$\Delta_B = -\langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) | \widehat{H'} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \quad (2.19)$$

énergies coulombiennes d'un électron π dans le champ de perturbation H' .

Certains auteurs ont proposé des valeurs de ces paramètres déterminés par l'expérience. Mc Clure[14] a étudié le diamagnétisme du graphite et a obtenu:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= 2.8eV \\ \gamma_1 &= 0.27eV \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\Delta = 0.025eV$$

En partant d'observations de magnétoflexion, Dresselhaus et Mavroïdes[15] ont obtenu une valeur de γ_1 plus grande, et sensiblement la même valeur de Δ

mais un signe opposé, où Δ définit la différence d'énergie entre les sites de type A et de type B.

La première ligne du tableau suivant relate des résultats de Dresselhaus et Mavroïdes. La seconde ligne donne les résultats de Schroeder et al[16].

Table 2.1: Tableau des valeurs des paramètres de Slonczewski-Weiss

γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	Δ
2.88	0.395	0.016	0.145	-0.20	0.016	-0.02
2.85	0.31	-0.0185	0.29	0.18	-0.0185	-0.02

Mc Clure[17] donne les valeurs extrêmes suivantes de ces paramètres.

$$2.80 \prec \gamma_0 \prec 3.2 \text{ eV}$$

$$0.27 \prec \gamma_1 \prec 0.40 \text{ eV}$$

$$0.14 \prec \gamma_3 \prec 0.29 \text{ eV}$$

$$0.20 \prec \gamma_4 \prec 0.3 \text{ eV}$$

$$-0.018 \prec \gamma_5 = \gamma_2 \prec -0.02 \text{ eV}$$

$$0.005 \prec \Delta \prec 0.1 \text{ eV}$$

on peut ajouter le paramètre :

$$\gamma' = \langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \hat{H}' | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle \quad (2.21)$$

où A et A' sont des atomes de même type.

2.4 Intégrales de recouvrement

Les orbitales de Slater $2P_z$ de deux atomes de carbone se recouvrent, donnant l'intégrale de recouvrement:

$$S = S_{12} = \langle (X_{2p_z})_1 | (X_{2p_z})_2 \rangle \quad (2.22)$$

En utilisant les coordonnées elliptiques, nous construisons la table des valeurs des intégrales de recouvrement entre deux atomes de carbone d'un même plan ou de deux plans différents. Le détail du calcul est donné en appendice 3.

Table 2.2: Intégrales de recouvrement entre atomes de carbone voisins

$h(\text{\AA})$	$d = 0\text{\AA}$	$d = 1.42\text{\AA}$	$d = 2.46\text{\AA}$	$d = 2.84\text{\AA}$	$d = 3.75\text{\AA}$	$d = 4.26\text{\AA}$
0	1	0.236	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
3.354	$-2.9 \cdot 10^{-2}$	$-1.4 \cdot 10^{-2}$	$-3.5 \cdot 10^{-3}$	$-1.8 \cdot 10^{-3}$	$-3.2 \cdot 10^{-4}$	$-1.1 \cdot 10^{-4}$
6.708	$-1.5 \cdot 10^{-5}$	$-9.7 \cdot 10^{-6}$	$-4.3 \cdot 10^{-6}$	$-2.9 \cdot 10^{-6}$	$-9.3 \cdot 10^{-7}$	$-4.5 \cdot 10^{-7}$

2.5 Modèle de bandes

Dans l'ordre chronologique, apparaissent les travaux de Wallace[18], de Mrozowski[19], et enfin de Slonczewski-Weiss[13]. En 1950, Mrozowski propose un modèle qualitatif, qui étudie la résistivité des carbones prégraphitiques en fonction de la plus haute température de traitement (H.T.T); en 1953 grâce à des mesures de résistivité dans des graphites insérés, et par une interprétation théorique des propriétés du graphite à faible température, il complète ce modèle. La plupart des modèles sont plus ou moins dérivés de celui-là.

2.5.1 Calcul préliminaire

Evaluons les différents termes du déterminant séculaire:

$$\begin{aligned}\xi_{ij} &= \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} S_{ij}\end{aligned}\quad (2.23)$$

Notons que:

$$\xi_{ij}^* = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle^* = \xi_{ji}$$

Une équation identique existe pour l'élément de matrice H_{ij} . En effet l'opérateur $\widehat{H}$ est hermitique $\widehat{H} = \widehat{H}^+$.

$\widehat{H}^+$ est l'opérateur adjoint tel que: $\widehat{H}^+ = \widetilde{H}^*$; $\widetilde{H}$ est le transposé de H . Pour les éléments matriciels il vient

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | \widehat{H} | \Psi_j \rangle = \int_{\tau} \Psi_i^* \widehat{H} \Psi_j d\tau \quad (2.24)$$

et, par définition du transposé

$$H_{ij} = \int_{\tau} \Psi_j (\widetilde{H} \Psi_i^*) d\tau \quad (2.25)$$

Soit

$$H_{ij}^* = \int_{\tau} \Psi_j^* (\widehat{H}^* \Psi_i) d\tau = \int_{\tau} \Psi_j^* \widehat{H}^+ \Psi_i d\tau = H_{ji} \quad (2.26)$$

Evaluation des termes ξ_{ij}

$$\begin{aligned} \xi_{AA} &= \langle \Psi_A | \Psi_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{A', A} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \Phi_A | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{A'}} \Phi_{A'} \rangle \\ &= \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + \sum_{A' \neq A} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{A'} - \mathbf{R}_A)} \langle \Phi_A | \Phi_{A'} \rangle \\ &= 1 + \sum_{A' \neq A} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{A'} - \mathbf{R}_A)} \langle \Phi_A | \Phi_{A'} \rangle \end{aligned}$$

Donc

$$\xi_{AA} = 1 + F_1(\mathbf{k}) S_{AA'} \quad (2.27)$$

Remarque: On a fait sortir $\langle \Psi_A | \Psi_{A'} \rangle = S_{AA'}$ de la sommation car ce terme est identique pour tout recouvrement de type $S_{AA'}$. Le facteur de structure associé aux six atomes A voisins d'un atome A dans le plan devient $\sum_{A' \neq A} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{A'} - \mathbf{R}_A)} = F_1(\mathbf{k})$, alors que $\sum_B e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B)} = F_2(\mathbf{k})$ est le facteur de structure associé aux trois atomes B premiers voisins d'un atome A dans le plan.

Nous définissons donc:

$$\xi_{AB} = \xi_{BA}^* = F_2(\mathbf{k}) S_{AB} \quad (2.28)$$

$$\xi_{AC} = \xi_{CA}^* = 2S_{AC} \cos \frac{k_z c}{2} \quad (2.29)$$

$$\xi_{AD} = \xi_{DA}^* = 2S_{AD} \cos \frac{k_z c}{2} \quad (2.30)$$

et par symétrie: $\xi_{AA} = \xi_{BB} = \xi_{CC} = \xi_{DD}$. On obtient ainsi:

$$\xi_{BC} = \xi_{CB}^* = 2F_2(\mathbf{k}) S_{BC} \cos \frac{k_z c}{2} \quad (2.31)$$

$$\xi_{BD} = \xi_{DB}^* = 2F_2(\mathbf{k}) S_{BD} \cos \frac{k_z c}{2} \quad (2.32)$$

Evaluation des termes H_{ij}

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Psi_i | \widehat{H} | \Psi_j \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{A, A'} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \Phi_A | \widehat{H} | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{A'}} \Phi_{A'} \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{A, A'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_{A'} \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

La sommation sur les atomes A' est la même que celle sur les atomes A, et est égale à N. La formule précédente s'écrit donc:

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \sum_{A'} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_{A'} \rangle \\
&= \langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_A \rangle + \sum_{A' \neq A} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_{A'} \rangle
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Or

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_A \rangle &= \langle \Phi_A | \widehat{H}_0 + \widehat{H}' | \Phi_A \rangle \\
&= \langle \Phi_A | \widehat{H}_0 | \Phi_A \rangle + \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_A \rangle \\
&= E_0 - \Delta_A
\end{aligned}$$

Et

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_A | \widehat{H} | \Phi_{A'} \rangle &= \langle \Phi_A | \widehat{H}_0 + \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle \\
&= \langle \Phi_A | \widehat{H}_0 | \Phi_{A'} \rangle + \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle \\
&= E_0 S_{AA'} + \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle
\end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= E_0 - \Delta_A + \sum_{A' \neq A} \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \\
&= E_0 - \Delta_A + E_0 S_{AA'} \sum_{A' \neq A} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} + \sum_{A' \neq A} \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \\
&\quad + \sum_{A' \neq A} \langle \Phi_A | \widehat{H}' | \Phi_{A'} \rangle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}\mathbf{A}'} \quad (\text{du même plan}) \\
&= E_0 - \Delta_A + \gamma_5 \cos k_z c + (E_0 S_{AA'} + \gamma') F_1(\mathbf{k})
\end{aligned}$$

d'où

$$H_{AA} = E_0 - \Delta_A + \gamma_5 \cos k_z c + (E_0 S_{AA'} + \gamma') F_1(\mathbf{k}) \tag{2.35}$$

De même:

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= -\gamma_0 F_2(k) + E_0 S_{AB} F_2(\mathbf{k}) \\
H_{AC} &= 2\gamma_1 \cos \frac{k_z c}{2} + 2E_0 S_{AB} \cos \frac{k_z c}{2} \\
H_{AD} &= 2\gamma_4 F_2^*(\mathbf{k}) \cos \frac{k_z c}{2} + 2E_0 S_{AC} F_2^*(\mathbf{k}) \cos \frac{k_z c}{2} \\
H_{BD} &= 2\gamma_3 F_2(\mathbf{k}) \cos \frac{k_z c}{2} + 2E_0 S_{BD} F_2(\mathbf{k}) \cos \frac{k_z c}{2}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

Nous avons déjà vu que quelques facteurs de structure sont conjugués. Ceci nous permet d'écrire:

$$H_{CD} = H_{AB}^* \tag{2.37}$$

$$H_{CB} = H_{AD}^* \tag{2.38}$$

Pour une raison de symétrie :

$$H_{CC} = H_{AA} \quad (2.39)$$

$$H_{DD} = H_{BB} \quad (2.40)$$

H_{BB} a la même forme que H_{AA} . Il suffit de remplacer Δ_A par Δ_B et γ_s par γ_2 .

$$H_{BB} = E_0 - \Delta_B + \gamma_2 \cos k_z c + (E_0 S_{BB'} + \gamma') F_1(\mathbf{k}) \quad (2.41)$$

2.5.2 Modèle plan

Ce modèle[18,20,21] est basé sur l'indépendance des couches du graphite car la distance entre deux plans voisins du graphite est bien plus grande que la distance carbone-carbone dans le plan.

Dans ce cas le déterminant séculaire se simplifie en:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E\xi_{AA} & H_{AB} - E\xi_{AB} \\ H_{AB}^* - E\xi_{AB}^* & H_{BB} - E\xi_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.42)$$

La résolution de ce déterminant séculaire donne:

$$E_{\pm} = \left\{ \begin{array}{l} -(H_{AB}\xi_{AB}^* + H_{AB}^*\xi_{AB} - H_{AA}\xi_{BB} - H_{BB}\xi_{AA}) \\ \pm [(H_{AB}\xi_{AB}^* + H_{AB}^*\xi_{AB} - H_{AA}\xi_{BB} - H_{BB}\xi_{AA})^2 \\ - 4(\xi_{AA}\xi_{BB} - |\xi_{AB}|^2)(H_{AA}H_{BB} - |H_{AB}|^2)]^{1/2} \end{array} \right\} \times \frac{1}{(\xi_{AA}\xi_{BB} - |\xi_{AB}|^2)} \quad (2.43)$$

Les approximations suivantes :

$$\xi_{AA} = \xi_{BB} = 1, H_{AA} = H_{BB}$$

mènent à

$$E_{\pm} = \left\{ \begin{array}{l} -(H_{AB}\xi_{AB}^* + H_{AB}^*\xi_{AB} - 2H_{AA}) \\ \pm [(H_{AB}\xi_{AB}^* + H_{AB}^*\xi_{AB} - 2H_{AA})^2 \\ - 4(1 - |\xi_{AB}|^2)(|H_{AA}|^2 - |H_{AB}|^2)]^{1/2} \end{array} \right\} \times \frac{1}{(1 - |\xi_{AB}|^2)}$$

et les conditions de Hückel[6]: $S_{AB} = 0$, $S_{AA'} = S_{BB'} = 0$ permettent l'écriture

$$E_{\pm} = \frac{2H_{AA} \pm [4|H_{AA}|^2 - 4|H_{AA}|^2 + 4|H_{AB}|^2]^{1/2}}{2}$$

où

$$E_{\pm} = H_{AA} \pm H_{AB}$$

Remplaçons H_{AA} , H_{AB} par leur valeur :

$$\begin{aligned} H_{AA} &= E_0 - \Delta_A + (E_0 S_{AA'} + \gamma') F_1(\mathbf{k}) \\ H_{AB} &= (E_0 S_{AB} - \gamma_0) F_2(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

et si en plus $S_{AA'} = 0$, $S_{AB} = 0$; alors

$$E_+ = E_0 - \Delta_A + \gamma' |F_1(\mathbf{k})| + \gamma_0 |F_2(\mathbf{k})| \quad (2.44)$$

$$E_- = E_0 - \Delta_A + \gamma' |F_1(\mathbf{k})| - \gamma_0 |F_2(\mathbf{k})| \quad (2.45)$$

Evaluons ces énergies en quelques points spécifiques. L'énergie E_- correspond aux points intérieurs de la zone de Brillouin, et E_+ aux points extérieurs.

Au centre Γ , $k_1 = k_2 = 0$, et $|F_2(\mathbf{k})| = \sqrt{3 + F_1(\mathbf{k})}$.

$F_1(\mathbf{k})$ étant égal à 6, E_r s'écrit donc;

$$E_r = E_0 - \Delta_A + 6\gamma' - 3\gamma_0$$

Au point M, $k_1 = \frac{1}{2}$, $k_2 = 0$, et $F_1(\mathbf{k}) = -2$. D'où:

$$E_M = E_0 - \Delta_A - 2\gamma' - \gamma_0$$

Au coin K, $k_1 = k_2 = \frac{1}{3}$, et $F_1(\mathbf{k}) = -3$. D'où:

$$E_K = E_0 - \Delta_A - 3\gamma'$$

Remarque: au point K, $E_- = E_+ = E_K$, cela confirme bien que le point K représente la frontière entre les énergies intérieures E_- , et les énergies extérieures E_+ .

Dans la zone de Brillouin, nous pouvons tracer les courbes isoénergétiques (Fig 2.3). L'énergie E_- dépend seulement de la longueur du vecteur $\mathbf{k}$. Pour tracer les courbes $E_- = \text{constante}$, il est nécessaire de trouver à partir de la relation donnant E_- les vecteurs $\mathbf{k}$ tel que $F_1(\mathbf{k}) = \text{constante}$.

Au voisinage du centre Γ , les composantes k_1 et k_2 sont infiniment petites. avec:

$$\cos(x) \simeq 1 - \frac{x^2}{2}$$

et

$$\cos(x)\cos(y) = \frac{1}{2} [\cos(x+y) + \cos(x-y)]$$

nous obtenons $k_1^2 + k_2^2 = \text{constante}$; équation d'un cercle.

La même équation est obtenue au voisinage du coin K. Les courbes isoénergétiques sont circulaires au voisinage des points Γ et K. Le tracé de ces courbes isoénergétiques est obtenu par ordinateur avec $\gamma_0 = 0.9$ eV et $\gamma' = 0.1$ eV.

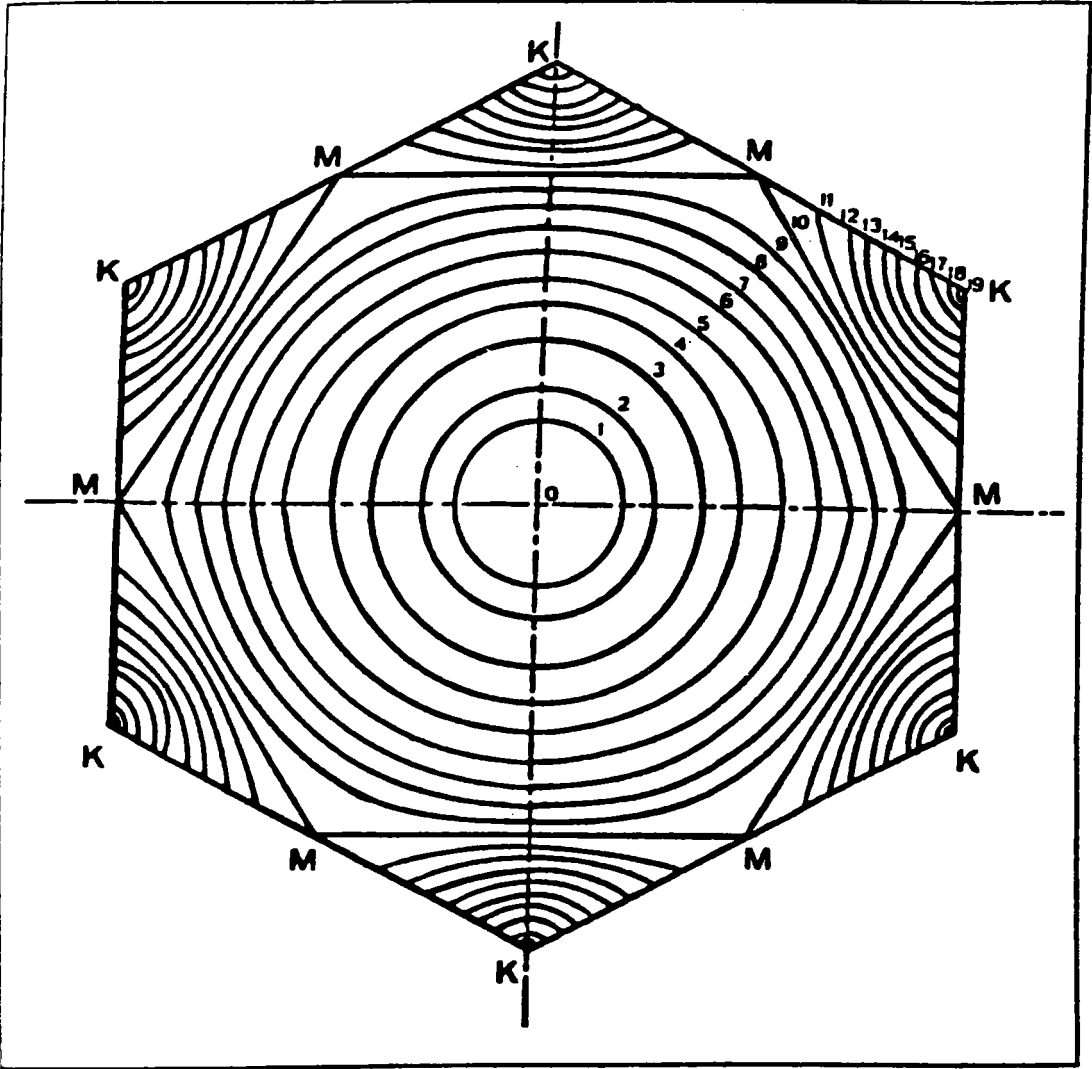


Figure 2.3: Lignes iso-énergétiques

Notons que les cercles se sont déformés peu à peu jusqu'à l'apparition d'une surface hexagonale avec six sommets aux points M.

L'énergie augmente, quand on va de Γ à K. Au voisinage du coin K, on peut faire une translation du vecteur d'onde tel que:

$$\mathbf{K} - \mathbf{k} = \mathbf{k}' \quad (2.46)$$

Ceci nous amène à effectuer un développement limité au voisinage du coin K. Lorsque $\mathbf{k}$ est proche de $\mathbf{K}$, $\mathbf{k}'$ tend vers zéro.

Projetons cette relation sur les axes (Ox) et (Oy), sachant que les composantes de $\mathbf{K}$ sont: $\begin{pmatrix} \frac{1}{3} \\ \frac{3}{1} \\ \frac{1}{3} \end{pmatrix}$:

$$k_x = \frac{1}{3} - k'_x \Rightarrow 2\pi k_x = \frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_x$$

$$k_y = \frac{1}{3} - k'_y \Rightarrow 2\pi k_y = \frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_y$$

Ceci donne:

$$\cos 2\pi k_x = \cos\left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_x\right) = -\frac{1}{2} \cos 2\pi k'_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\pi k'_x$$

$$\cos 2\pi k_y = \cos\left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_y\right) = -\frac{1}{2} \cos 2\pi k'_y + \frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2\pi k'_y$$

$$\sin 2\pi k_x = \sin\left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_x\right) = \frac{1}{2} \sin 2\pi k'_x + \frac{\sqrt{3}}{2} \cos 2\pi k'_x$$

$$\sin 2\pi k_y = \sin\left(\frac{2\pi}{3} - 2\pi k'_y\right) = \frac{1}{2} \sin 2\pi k'_y + \frac{\sqrt{3}}{2} \cos 2\pi k'_y$$

Pour alléger le calcul, on utilise dès le début l'approximation $\sin 2\pi k'_x$ (respectivement $\sin 2\pi k'_y$) tend vers zéro quand k'_x (respectivement k'_y) tend vers zéro et de même $\cos x \simeq 1 - \frac{x^2}{2}$.

soit

$$\begin{aligned} \cos 2\pi k_x &= -\frac{1}{2} \cos 2\pi k'_x \simeq -\frac{1}{2}(1 - 2\pi^2 k_x'^2) \\ \cos 2\pi k_y &= -\frac{1}{2} \cos 2\pi k'_y \simeq -\frac{1}{2}(1 - 2\pi^2 k_y'^2) \end{aligned}$$

utilisons $\cos(x + y) = \cos(x)\cos(y) - \sin(x)\sin(y)$;

$$\begin{aligned} \cos 2\pi(k_x + k_y) &= \frac{1}{4} \cos 2\pi k'_x \cos 2\pi k'_y - \frac{3}{4} \cos 2\pi k'_x \cos 2\pi k'_y \\ &= -\frac{1}{2} \cos 2\pi k'_x \cos 2\pi k'_y \\ &= -\frac{1}{2}(1 - 2\pi^2 k_x'^2)(1 - 2\pi^2 k_y'^2) \\ &= (1 - 2\pi^2 k_x'^2 - 2\pi^2 k_y'^2 + 4\pi^2 k_x'^2 k_y'^2) \end{aligned}$$

on peut négliger $k_x'^2 k_y'^2$ devant $k_x'^2$ ou $k_y'^2$ puisque k_x' et k_y' tendent vers zéro.

On obtient finalement:

$$\begin{aligned}\cos 2\pi k_x &= -\frac{1}{2}(1 - 2\pi^2 k_x'^2) \\ \cos 2\pi k_y &= -\frac{1}{2}(1 - 2\pi^2 k_y'^2) \\ \cos 2\pi(k_x + k_y) &= (1 - 2\pi^2 k_x'^2 - 2\pi^2 k_y'^2)\end{aligned}\quad (2.47)$$

Evaluons maintenant $|F_1(\mathbf{k})|$ et $|F_2(\mathbf{k})|$. Rappelons que :

$$F_1(\mathbf{k}) = 2\cos 2\pi k_1 + 2\cos 2\pi k_2 + 2\cos 2\pi(k_1 + k_2).$$

Les relations (2.47), en supposant $k_1 = k_x$ et $k_2 = k_y$; nous fournissent:

$$F_1(\mathbf{k}') = -3 + 4\pi(k_x'^2 + k_y'^2)$$

donc

$$|F_1(\mathbf{k}')| = -3 + 4\pi k'^2 \quad (2.48)$$

avec $k'^2 = k_x'^2 + k_y'^2$, or $\mathbf{k}' = k_x' \mathbf{b}_x + k_y' \mathbf{b}_y$ avec $|\mathbf{b}_x| = |\mathbf{b}_y| = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$ et

$$\mathbf{k}' \cdot \mathbf{k}' = \left(\frac{2}{a\sqrt{3}}\right)^2 (k_x'^2 + k_y'^2)$$

soit

$$|\mathbf{k}'| = \frac{2}{a\sqrt{3}} \sqrt{k_x'^2 + k_y'^2}$$

Donc

$$|F_1(\mathbf{k}')| = -3 + 3\pi^2 a^2 |\mathbf{k}'|^2 \quad (2.49)$$

et

$$|F_2(\mathbf{k}')| = \sqrt{3 + F_1(\mathbf{k}')} = a\sqrt{3}\pi |\mathbf{k}'| \quad (2.50)$$

avec $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{K} - \mathbf{k}|$. Remplaçons $|F_1(\mathbf{k}')|$ et $|F_2(\mathbf{k}')|$ par leur valeur dans la relation (2.45):

$$E_- = E_0 - 3\gamma' - \Delta_A - a\pi\sqrt{3}\gamma_0 |\mathbf{K} - \mathbf{k}| + 3\gamma'\pi^2 a^2 (\mathbf{K} - \mathbf{k})^2$$

en négligeant $(\mathbf{K} - \mathbf{k})^2$ devant $|\mathbf{K} - \mathbf{k}|$.

on obtient

$$E_- = E_K - a\pi\sqrt{3}\gamma_0 |\mathbf{K}_c - \mathbf{k}| \quad (2.51)$$

avec E_K l'énergie au coin K.

$$E_K = E_0 - 3\gamma' - \Delta_A$$

Au zéro absolu, la première zone de Brillouin est remplie, et les autres zones sont complètement vides. Le terme "énergie de Fermi" est appliqué à l'énergie du plus haut niveau rempli. Dans ce cas l'énergie de Fermi correspond à l'énergie au coin K:

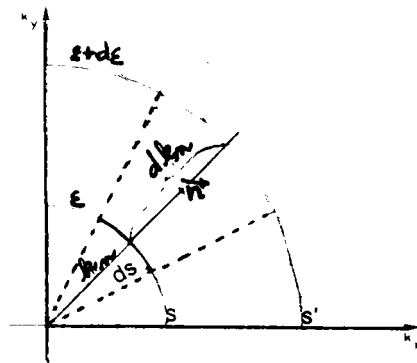
$$E_{Fermi} = E_F = E_K \quad (2.52)$$

2.6 Densité d'états

La densité d'états $\eta(E)$, représente le nombre d'états permis dans le volume du cristal par unité d'énergie. Elle est intimement liée à la forme des surfaces d'égale énergie. Son expression générale est donnée[1,8,22,23] par:

$$\eta(E) dE = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_V d\tau_{\mathbf{k}} \quad (2.53)$$

De façon générale la densité d'états $\eta(E)$ se calcule en intégrant d'abord sur une surface isoénergétique puis sur la variable énergie. Ce procédé est particulièrement commode lorsque les fonctions à intégrer dépendent de l'énergie, car ces fonctions sont alors constantes sur les surfaces isoénergétiques. L'élément de volume $d\tau_{\mathbf{k}}$ est le produit d'un élément de surface par la composante du vecteur d'onde normale à cette surface; $d\tau_{\mathbf{k}} = dS_E dk_n$.



Or, dE étant fonction de k ,

$$dE = \frac{dE}{dk} dk = |\nabla_{\mathbf{k}} E| dk_n$$

On a donc $dk_n = \frac{dE}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$, soit $d\tau_{\mathbf{k}} = \frac{dS_E dE}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|}$; on retrouve la formule bien connue

$$\eta(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_V d\mathbf{k} \frac{dS_E}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} \quad (2.54)$$

Le facteur 2 est dû au spin, et le coefficient $(2\pi)^{-3}$ provient de la définition du réseau réciproque.

On peut procéder au calcul explicite d'une manière simple: le nombre d'états compris entre E et $E+dE$ est $\eta(E)dE$. En tenant compte du spin, le nombre d'états par unité de surface dans le réseau réciproque est:

$$U = \frac{2N}{|\mathbf{b}_1 \wedge \mathbf{b}_2|} \quad (2.55)$$

où N est le nombre de cellules unitaires, et $|\mathbf{b}_1 \wedge \mathbf{b}_2| = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$

Au voisinage du coin K , la surface comprise entre deux cercles isoénergétiques est: $dS_E = 2\pi |\mathbf{k}'| d\mathbf{k}'$.

Ceci correspond au nombre d'états: $\eta(E) dE = U dS_E = \frac{2N}{|\mathbf{b}_1 \wedge \mathbf{b}_2|} dS_E$.

Remplaçons $|\mathbf{b}_1 \wedge \mathbf{b}_2|$ et dS_E par leur valeur;

$$\eta(E) dE = \frac{\sqrt{3}Na^2 |\mathbf{k}'| d\mathbf{k}'}{2\pi} \quad (2.56)$$

Soit

$$\eta(E) = \frac{\sqrt{3}Na^2 |\mathbf{k}'|}{2\pi} \frac{d\mathbf{k}'}{dE}.$$

La relation (2.51) nous permet d'écrire $\frac{d|\mathbf{k}'|}{dE} = \frac{1}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0}$ que l'on remplace dans $\eta(E)$; on trouve:

$$\eta(E) = \frac{\sqrt{3}Na^2 |\mathbf{k}'|}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0}$$

Or $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{K} - \mathbf{k}| = \frac{|E - E_K|}{\sqrt{3}\pi a \gamma_0}$, donc

$$\eta(E) = \frac{N |E - E_K|}{2\sqrt{3}\pi^3 \gamma_0^2} \quad (2.57)$$

Si on tient compte des recouvrements des orbitales, il faut remplacer γ_0 par $\frac{\gamma_0}{1 + S_{AB} |F_2(\mathbf{k})|}$.

Au coin K ; $|F_2(\mathbf{k})| = 0$. La densité d'états $\eta(E)$ donnée par (2.57) est toujours valable.

Remarque: On notera que la densité d'états du graphite est proportionnelle à E , et non pas à $\sqrt{E}$ comme pour les électrons libres. Ceci fait du graphite un très bon conducteur.

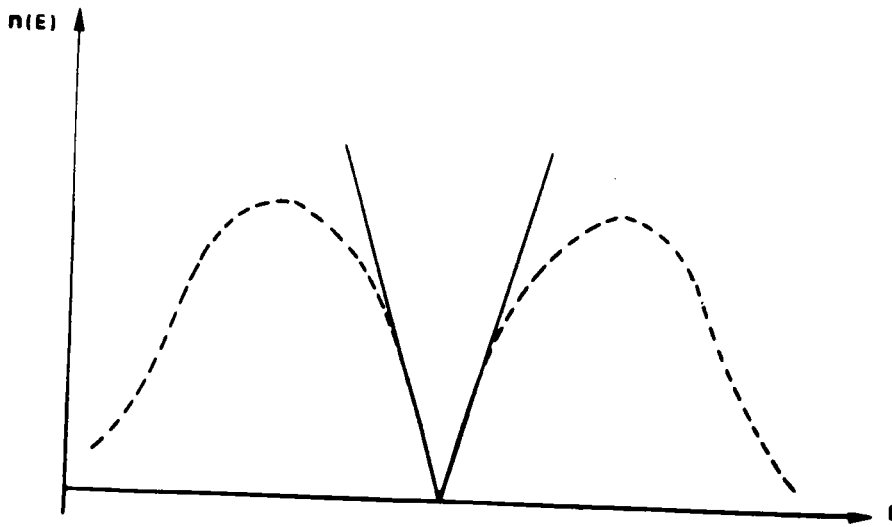


Figure 2.4: Densité d'états en fonction de l'énergie

- Les courbes en trait plein sont des courbes théoriques
- Les courbes en pointillé sont les courbes de Coulson[5-7]

2.7 Structure électronique du graphène

Le calcul de la structure électronique du graphène est nécessaire pour aborder l'étude de la théorie de bandes des nanotubes au chapitre 4.

Notre calcul de structures de bandes basé sur la méthode des liaisons fortes, présente des difficultés lors du calcul des intégrales de potentiel à deux et à trois centres. Ceci suppose que nous avons fait un bon choix initial de potentiel cristallin.

2.7.1 Potentiel cristallin

Pour le graphène, nous utiliserons un calcul de structure de bandes selon le modèle de Slonczewski-Weiss; nous avons procédé d'une manière simple pour le choix du potentiel cristallin[24]. Nous l'avons supposé à symétrie sphérique, et écrit sous forme de sommation de tous les potentiels atomiques. L'énergie potentielle cristalline s'écrit:

$$W(r) = \sum_{\nu} U(r - R_{\nu})$$

où, $U(r - R_{\nu})$ représente l'énergie potentielle atomique d'un atome ν repéré par sa position R_{ν} .

Nous avons montré que $\widehat{H}'$ est négatif (voir Fig 2.1), et peut être considéré comme une perturbation. Ce champ perturbateur permet le calcul des paramètres de Slonczewski-Weiss.

Soit

$$H' = W(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

où, $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ est l'énergie potentielle atomique d'un atome i du carbone isolé.

Parce que nous avons choisi des orbitales de Slater pour les fonctions d'onde $2P_z$, nous prendrons également un potentiel atomique de Slater.

Soit

$$U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{-Z}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i\|}$$

où, Z est le nombre atomique du carbone ($Z = 6$).

Donc

$$H' = \sum_{\nu} U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) - \frac{-Z}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i\|}$$

Comme le graphite ne contient que des atomes de carbone, nous écrivons:

$$H' = C_1 + \frac{C_2}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j\|}$$

C_1 , C_2 sont deux constantes à déterminer, elles résument en quelque sorte la sommation de tous les potentiels atomiques. $\mathbf{R}_j$ désigne la position d'un atome du carbone donné.

Un fittage par rapport aux paramètres de Slonczewski-Weiss γ_0 et γ_4 , déjà définis, nous permet de déterminer les constantes C_1 et C_2 , ainsi que la forme finale du potentiel cristallin.

Soient

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= -\langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_B \rangle \\ \gamma_4 &= \langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_D \rangle \end{aligned} \quad (2.58)$$

Pour alléger ces expressions, nous avons posé:

$$\begin{aligned} \varphi_A &= \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \\ \varphi_B &= \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ \varphi_D &= \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_D) \end{aligned}$$

Mc Clure[17] donne des intervalles de valeurs possibles pour ces paramètres.

$$\begin{aligned} 2.8 < \gamma_0 < 3.2 \\ 0.2 < \gamma_4 < 0.3 \end{aligned}$$

Dans le but de minimaliser l'ordre des erreurs, nous avons choisi les valeurs minimales de γ_0 et γ_4 pour notre fittage, soient :

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= 2.8 eV \\ \gamma_4 &= 0.2 eV\end{aligned}$$

Nous réécrivons donc les équations (2.58) en remplaçant γ_0 et γ_4 par leurs valeurs:

$$\begin{aligned}-\langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_B \rangle &= 2.8 \\ \langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_D \rangle &= 0.2\end{aligned}$$

Par substitution dans $\widehat{H}'$, on a:

$$\begin{aligned}-C_1 S_{AB} - C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_j} | \varphi_B \rangle &= 2.8 \\ C_1 S_{AD} + C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_j} | \varphi_D \rangle &= 0.2\end{aligned}\tag{2.59}$$

avec $S_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle$, intégrale de recouvrement entre les atomes A et B
avec $S_{AD} = \langle \varphi_A | \varphi_D \rangle$, intégrale de recouvrement entre les atomes A et D.

Pour le calcul des intégrales de potentiel, l'utilisation des coordonnées elliptiques avec origine sur l'atome A s'avère plus commode. Et par suite nous pouvons réécrire le système d'équation (2.59) comme suit:

$$\begin{aligned}-C_1 S_{AB} - C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_a} | \varphi_B \rangle &= 2.8 \\ C_1 S_{AD} + C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_a} | \varphi_D \rangle &= 0.2\end{aligned}\tag{2.60}$$

où, r_a est la distance qui sépare l'origine A de l'électron $2p_z$.

La résolution de ce système (voir Appendice 3) donne:

$$\begin{aligned}C_1 &= -17.17 \\ C_2 &= 0.38\end{aligned}\tag{2.61}$$

Nous avons également testé $\widehat{H}'$ dans le calcul des autres paramètres de Slonczewski et Weiss $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_5$ et γ' (Appendice3).

Si nous nous référons à la figure (Fig 2.2), nous remarquons que la distance entre les atomes A et D, est égale à celle entre B et D. Cela nous permet de poser dans un calcul théorique, que γ_3 est égal à γ_4 . Nous ignorons bien entendu la différence des environnements entre les deux types d'atomes de carbone A et B. au demeurant cet effet n'apparaît à aucun moment dans notre calcul, par contre, l'expérience peut en tenir compte.

Pour la même raison, nous posons que γ_2 est égal à γ_5 . Malheureusement nous trouvons, pour ces paramètres, des valeurs de l'ordre de 10^{-4} , ce qui est loin

des valeurs expérimentales. Cela s'explique par l'utilisation du même potentiel perturbateur H' fitté à l'aide des paramètres de Slonczewski-Weiss γ_0 et γ_4 se rapportant aux interactions entre atomes du même plan et de plans voisins. Il est donc normal de constater que ce potentiel n'est pas très bien adapté à un calcul sur les seconds plans voisins.

Pour les paramètres γ_1 et γ' , nous avons trouvé de bonnes valeurs (identiques aux valeurs expérimentales).

Nous dressons ici, un tableau qui comporte les valeurs des paramètres de Slonczewski-Weiss issues de nos calculs, et celles proposées par l'expérience[15].

Table 2.3: Table des valeurs des paramètres de Slonczewski-Weiss

Paramètres de Slonczewski-Weiss	γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ'
Nos valeurs théoriques	2.8	0.39	0.0002	0.2	0.2	0.0002	-0.41
valeurs expérimentales	2.8	0.395	0.016	0.145	0.20	0.016	-0.35

Après avoir déterminé les valeurs des constantes C_1 et C_2 , nous obtenons la forme de l'énergie potentielle cristalline en retranchant l'énergie potentielle atomique $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ de $\widehat{H}'$.

Donc, le potentiel cristallin s'écrit:

$$W(r) = C_1' + \frac{C_2'}{r}$$

avec

$$\begin{aligned} C_1' &= C_1 = -17.17 \\ C_2' &= C_2 - Z = -5.62 \end{aligned}$$

Grâce à un programme de calcul numérique simple , nous avons[24] obtenu un tableau comportant des valeurs de r , et de $W(r)$.

Ci dessous nous reportons quelques valeurs significatives de r et de $W(r)$, ainsi que la courbe du potentiel cristallin obtenu à partir de ces valeurs numériques.

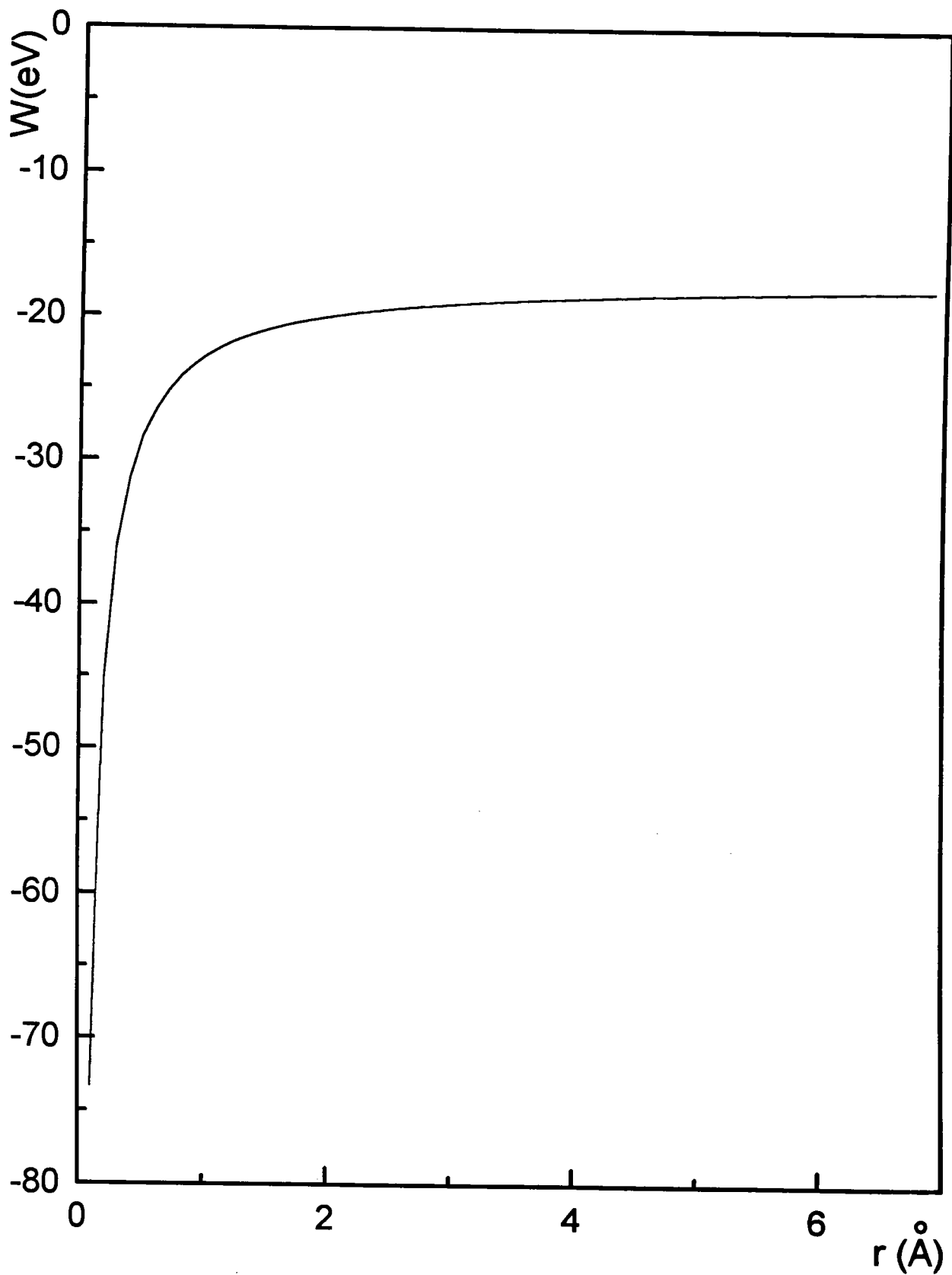


Figure 2.5: Potentiel cristallin

Table 2.4: tableau numérique des valeurs de W en fonction de r

r	$W(r)$	r	$W(r)$	r	$W(r)$	r	$W(r)$
0.0001	63782.8320	1.8001	-13.6257	3.6001	-15.3624	5.4001	-15.9885
0.1001	46.5662	1.9001	-13.8122	3.7001	-15.3971	5.5001	-16.0100
0.2001	14.7140	2.0001	-13.9801	3.8001	-15.4457	5.6001	-16.0307
0.3001	4.0895	2.1001	-14.1320	3.9001	-15.4911	5.7001	-16.0507
0.4001	-1.2239	2.2001	-14.2701	4.0001	-15.5341	5.8001	-16.0700
0.5001	-4.4125	2.3001	-14.3962	4.1001	-15.5750	5.9001	-16.0886
0.6001	-6.5384	2.4001	-14.5117	4.2001	-15.6139	6.0001	-16.1066
0.7001	-8.0570	2.5001	-14.6181	4.3001	-15.6519	6.1001	-16.1241
0.8001	-9.1960	2.6001	-14.7162	4.4001	-15.7200	6.2001	-16.1409
0.9001	-10.0819	2.7001	-14.8071	4.5001	-15.7522	6.3001	-16.1573
1.0001	-10.7906	2.8001	-14.8915	4.6001	-15.7830	6.4001	-16.1761
1.1001	-11.3705	2.9001	-14.9700	4.7001	-15.8125	6.5001	-16.1884
1.2001	-11.8537	3.0001	-15.0434	4.8001	-15.8408	6.6001	-16.2033
1.3001	-12.2626	3.1001	-15.1120	4.9001	-15.8679	6.7001	-16.2177
1.4001	-12.6131	3.2001	-15.1763	5.0001	-15.8940	6.8001	-16.2317
1.5001	-12.9169	3.3001	-15.2367	5.1001	-15.9190	6.9001	-16.2317
1.6001	-13.1827	3.4001	-15.2935	5.2001	-15.9431	7.0001	-16.2453
1.7001	-13.4172	3.5001	-15.3471	5.3001	-15.9662	7.1001	-16.2566

2.7.2 Les bandes d'énergies (σ et π)

Le modèle le plus utilisé pour interpréter les propriétés physiques du graphène est celui de Slonczewski-Weiss. La condition de Hückel[4] suppose que les orbitales ne se recouvrent pas. Cette approximation simplifie considérablement les calculs, tout en permettant une étude très significative de la structure électronique. Nous n'utiliserons cette condition que pour vérifier l'hypothèse de la séparation des bandes d'énergies σ des bandes d'énergies π .

Dans la résolution du déterminant séculaire $[8 \times 8]$ nous négligerons les recouvrements entre les orbitales, et nous nous limiterons aux premiers voisins.

Les valeurs énergétiques aux points de haute symétrie K et Γ ont été ajustées à celles des bandes d'énergie du graphène données par S. Painter et Ellis[25]. Nous avons réussi à résoudre correctement ce déterminant séculaire que l'on suppose diagonalisable par blocs (σ_1 , σ_2 , σ_3 et π), et à avoir nos propres bandes d'énergie (Fig 2.6). L'énergie de Fermi prise comme origine est située au coin K de la zone de Brillouin, et égale à 0.02 eV. Cette valeur énergétique a été évaluée au point

correspondant à un nombre égal d'électrons et de trous[26]. Un gap nul, ainsi que l'écart énergétique ($\Gamma_{2u}^- - \Gamma_{2g}^-$) inférieur à 20eV[25] ont été vérifiés.

Nous remarquons (Fig 2.6) (surtout au voisinage de l'énergie de Fermi) que l'interaction des liaisons $\sigma-\pi$ est très faible. Nous justifions à posteriori l'hypothèse[7-10] de non recouvrement des bandes σ et des bandes π , la densité étant maximale au voisinage de l'orbitale $2P_z$.

Il apparaît donc ^{que} seule la structure électronique associée aux électrons π sera nécessaire pour étudier toutes les propriétés électroniques du graphène, et notamment la conduction électronique au voisinage de l'énergie de Fermi.

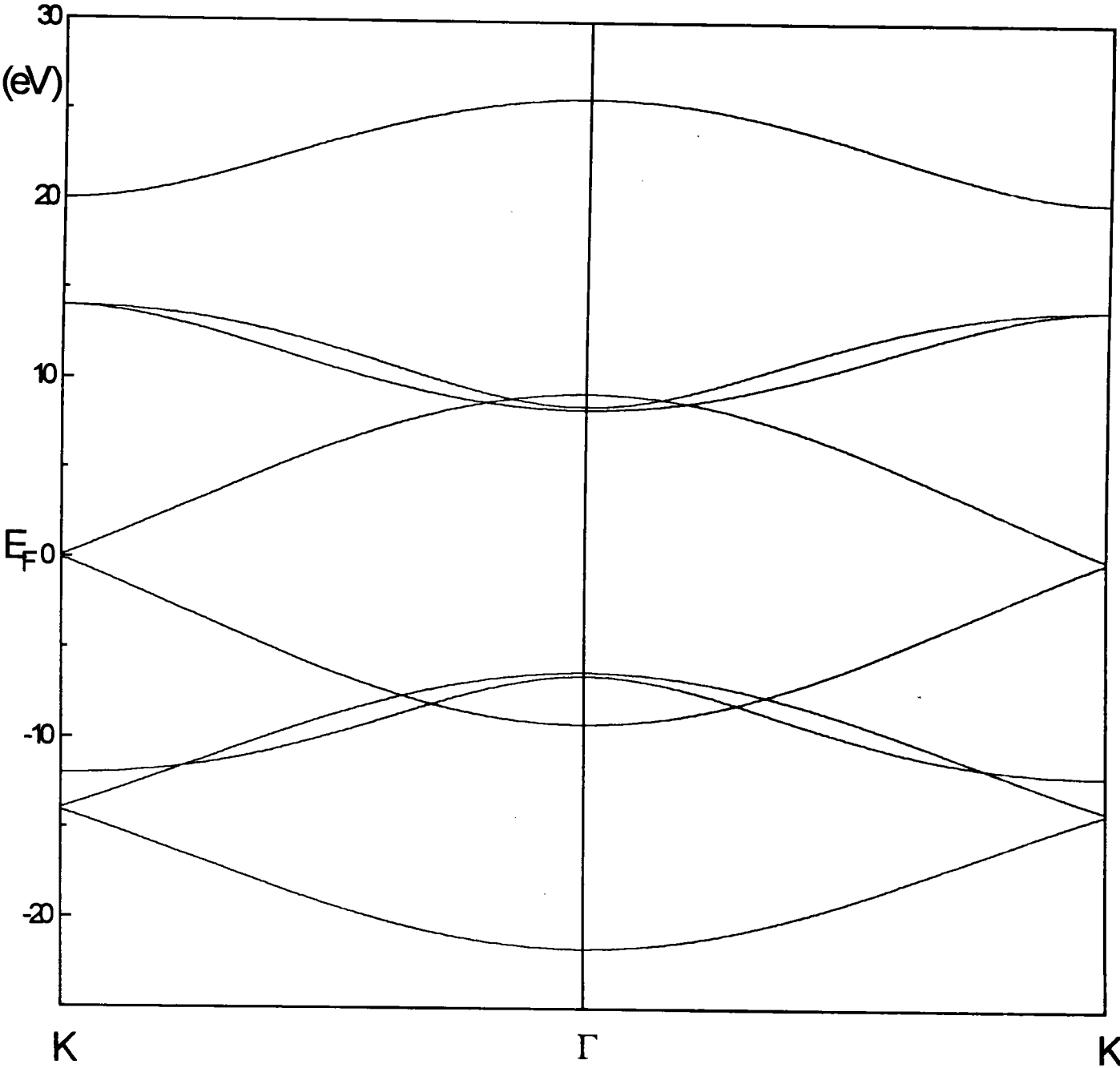


Figure 2.6: Bandes d'énergies (σ et π)

2.7.3 Les bandes d'énergie π

Une étude plus rigoureuse est menée pour les électrons π . Cette fois-ci, nous avons tenu compte des recouvrements entre premiers voisins dans la résolution du déterminant séculaire $[2 \times 2]$.

Soit

$$\|H_{ij} - E\xi_{ij}\| = 0$$

avec $H = H_0 + H'$

où, H_0 : Hamiltonien de l'électron $2p_z$ dans un atome de carbone isolé
 H' : Champ perturbateur

La résolution analytique du déterminant séculaire $[2 \times 2]$ donne les expressions d'énergie $E_{\pm}$ de la relation (2.43). Soit:

$$E_{\pm} = E_K \pm (E_0 S_{AB} - \gamma_0) F_2(\mathbf{k})$$

La résolution numérique du déterminant séculaire $[2 \times 2]$ permet de tracer les bandes d'énergie correspondantes (Fig 2.7): une bande de conduction π^* (antiliante) et une bande de valence π (liante). Rappelons que E_K est l'origine des énergies, et sa valeur a été prise égale à 0.02 eV.

Nous retrouvons bien un gap nul, et l'ajustage de la valeur de $|E_0|$ à 6 eV nous permet d'avoir une transition optique ($\Gamma_{2u}^- - \Gamma_{2g}^-$) avec une valeur (~ 20 eV) en très bon accord avec la valeur expérimentale donnée par le spectre d'émission des rayons X[25].

Remarque:

La méthode de liaisons fortes nécessite l'ajustage de quelques paramètres dans les éléments de matrice; de cet ajustage dépend l'accord théorie-expérience, notons aussi que cet ajustage n'est pas forcément le même pour des études de propriétés optiques et pour des études des propriétés électroniques. La justification théorique de ce point de vue est décrite en détail dans la méthode de Hartree-Fock développée par T. L. Gilbert [27]. On doit donc utiliser une méthode de liaisons fortes comme une interpolation en utilisant des valeurs semi-empiriques de quelques paramètres en particulier la valeur de E_0 .

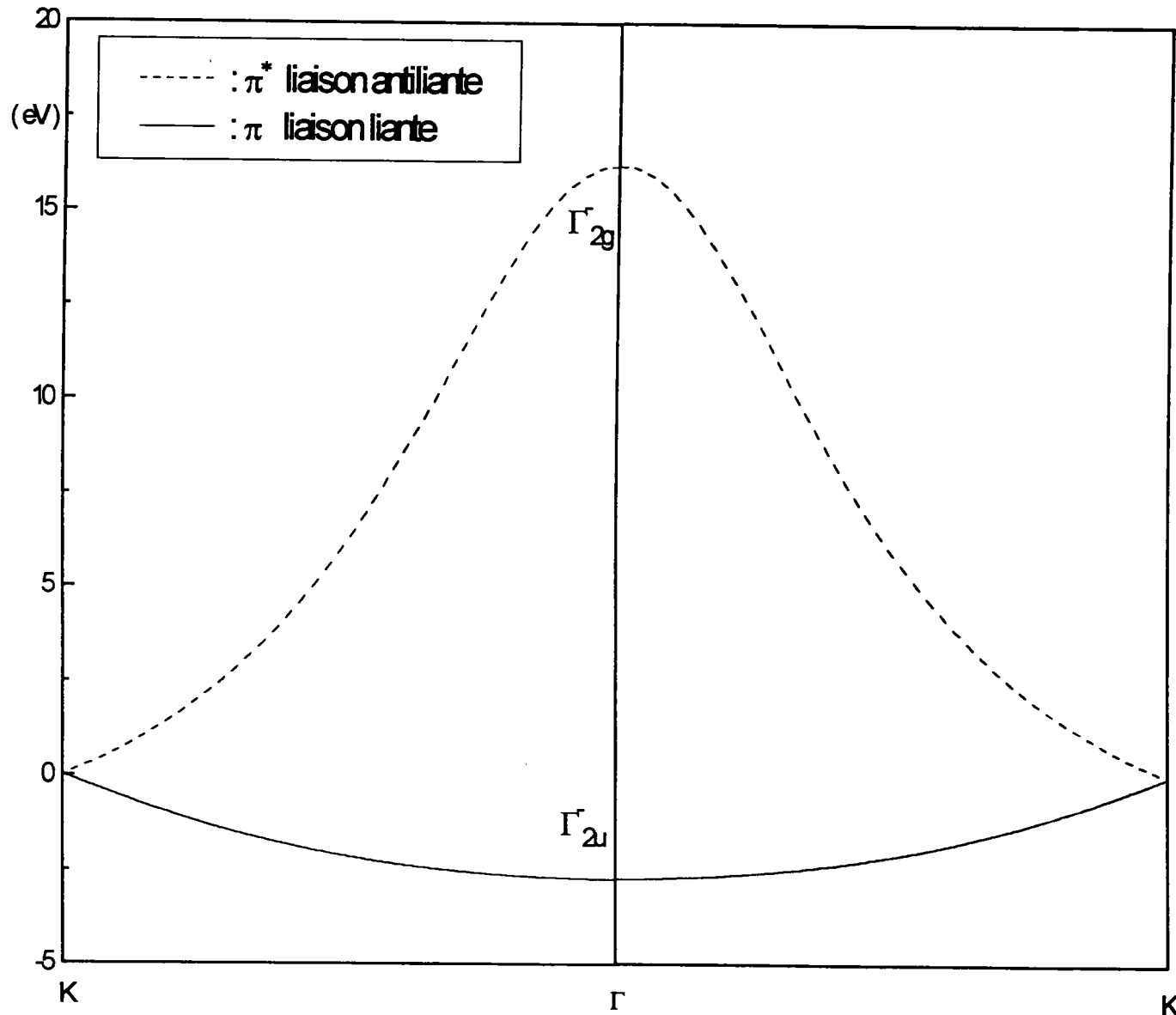


Figure 2.7: Bandes d'énergies (π)

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les étapes permettant le calcul de la structure électronique du graphène à l'aide de l'approximation des liaisons fortes. Ce calcul effectué avec l'aide du modèle de Slonczewski-Weiss, nous permet d'évaluer les bandes d'énergie du graphène vérifiant les principaux résultats expérimentaux connus. L'approximation $\sigma - \pi$ est justifiée, et dans ce cas les seuls électrons dont nous tiendrons compte dans nos calculs sont les électrons π , ceci sera suffisant pour obtenir toutes les informations sur les propriétés électroniques au voisinage de l'énergie de Fermi.

Nous prendrons donc ces bandes d'énergies comme référence pour le calcul des structures électroniques des tubules dans le chapitre 4.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. J. Callaway, *Quantum Theory of the solid State*, Academic Press, New York, 1974.
- [2]. E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804, (1933).
- [3]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **45**, 794, (1934).
- [4]. W. Shockley, *Phys. Rev.* **52**, 866, (1937).
- [5]. W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111, (1954).
- [6]. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 151, (1937).
- [7]. E. Hückel, *Zeit. Physik*, **70**, 204, (1931); *ibid.*, **72**, 310, (1931), *ibid.*, **76**, 628, (1932), *ibid.*, **83**, 632, (1933).
- [8]. D. F. Johnston, *Proc. R. Soc. Lond. A* **227**, 349 (1955).
- [9]. C. A. Coulson, *Hückel Theory for Organic Chemists*, Academic Press, New York, 1978.
- [10]. M. Bradbuen, C. A. Coulson, and G. S. Rushbrooke, *Proc. R. Soc., Edinburgh* **336** (1946).
- [11]. C. A. Coulson, *Proc. R. Soc. Edinburgh* **210** (1941).
- [12]. C. A. Coulson and R. Taylor, *Proc. R. Soc. A* **65**, 815 (1952).
- [13a]. J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272, (1958).
- [13b]. M. F. Charlier, A. Charlier, *Chemistry and Physics of carbon*, Volume **20**, p61-209, edit. Marcel Dekker, New York, 1987
- [14]. J. W. McClure, *Phys. Rev.* **119**, 606, (1960).
- [15]. M. S. Dresselhaus and J. G. Marvroides, *IBM Res. Develop.* **8**, 262 (1964).
- [16]. P. R. Schroeder, M. S. Dresselhaus, and A. Javan, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 139 (1971).
- [17]. J. W. McClure, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 127 (1971).
- [18]. P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622, (1947).
- [19]. S. Mrozowski, *Phys. Rev.* **77**, 838, (1950); **85**, 609 (1952); **86**, 1056 (1952); *J. Chem. Phys.* **21**, 492 (1953)
- [20]. A. Charlier, M. F. Charlier, F. Dujardin, and J. P. Decrupe; *Bull. Soc. Chim.* **3**, 94 (1979).
- [21]. G. F. Koster, *Solid State Phys.* **5**, 210 (1957)..
- [22]. J. Callaway, *Energy band Theory*, Academic Press, New York, 1964.
- [23]. I. L. Spain, in *Chemistry and Physics of carbon*, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1972.
- [24]. R. Moussaddar, R. Heyd, A. Charlier, M.F. Charlier, *Carbon '95, The 22nd Biennal Conference on Carbon*, University of California, San Diego, USA, 16-21 Juillet 1995, Extended abstracts, p344-345, (1995).
- [25]. G.S. Painter, and D.E. Ellis, *Phys. Rev. B*, **1**, 4747, (1970).
- [26]. J. W. McClure, *Phys. Rev.* **108**, 612, (1957).
- [27]. T. L. Gilbert, *Molecular Orbits in Chemistry, Physics and Biology*, New York, 1964, p. 405.

Chapitre 3

LES NANOTUBES

Chapitre 3

LES NANOTUBES

3.1 Introduction

Les tubules de carbone ou nanotubes carbonés sont des matériaux nano-structurés qui consistent en des filaments de graphite extrêmement fins dont la structure peut être considérée comme quasi-unidimensionnelle.

La découverte des tubules par Iijima[1] a été inspirée par la découverte de la molécule C_{60} [2] et sa famille et par leur production en masse. Les nanotubes carbonés ont été découverts lors de l'examen de fullerènes au microscope électronique à transmission à haute résolution (HRTEM).

Les tubules représentent un modèle de structure quasi-unidimensionnelle idéal et sa structure atomique bien connue a permis de rendre les simulations par ordinateurs plus fiables.

Après une période privilégiant l'observation de tubules de dimensions nanométriques[3-5], le perfectionnement des conditions de synthèse permit d'obtenir de grandes quantités de nanotubes[6,7], les recherches sur les nanotubes se sont alors développées très rapidement. Les résultats des premières études théoriques montrent[8] que fondamentalement les nanotubes se comportent comme des couches de graphène à liaisons carbone-carbone de type sp^2 à enroulement cylindrique (à l'exception des tubules à diamètres suffisamment petits pour présenter des effets sur la périodicité dûs à la uni-dimensionnalité des tubules).

Ces tubules à surfaces cylindriques sont considérées comme des systèmes unidimensionnels(1D) présentant une symétrie de translation le long de l'axe du tubule. La structure électronique du graphène à partir duquel s'est formé le tubule peut être modifiée par cette symétrie de translation. Les propriétés physiques qui dépendent de cette structure peuvent être affectées. Ces modifications affectent de manière prédominante les interactions à l'intérieur d'une couche: car la valeur énergétique des interactions entre les couches graphitiques est faible comparée à celle des interactions s'exerçant à l'intérieur d'une couche. Nous en concluons donc que l'étude des propriétés physiques des nanotubes pourra se contenter des symétries des nanotubes isolés.

Les nanotubes[1] sont des composés que l'on peut formellement visualiser par un réseau "nid d'abeilles" bidimensionnel formant la surface d'un cylindre.

Autrement dit les structures observées par Iijima[1] peuvent être interprétées comme le résultat d'une transformation conforme appliquée à un plan de graphène.

Le réseau plan du graphène est défini à l'aide de deux vecteurs de base (notés $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$), de même module $\|\mathbf{a}\|$ et formant entre eux un angle de 120° (voir Fig 3.1). L'ensemble des vecteurs du réseau de Bravais $\{\mathbf{a}_n\}$ se construira donc à l'aide de l'ensemble des paires d'entiers (n_1, n_2) , donnant naissance à des vecteurs $\mathbf{B}_n = n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2$.

La formation d'un tubule consistant à effectuer un enroulement du plan de graphène, cela revient à connecter les deux extrémités d'un vecteur $\mathbf{B}_n$. L'axe du tubule sera alors orthogonal au vecteur initial $\mathbf{B}_n$. A priori le choix du vecteur $\mathbf{B}_n$ définit un type de nanotube. Cependant en raison de la symétrie d'ordre 6 et de la symétrie miroir du plan graphitique, certains enroulements seront équivalents, ce qui autorise à réduire notre étude à 1/12 du réseau de Bravais en ne considérant que des vecteurs $\mathbf{B}_n$ présentant un angle de déviation inférieur à 30° par rapport à $\mathbf{a}_1$ (fig 3.1).

Les tubules dont le vecteur d'enroulement est parallèle à $\mathbf{a}_1$ (c-à-d d'angle de déviation Θ par rapport à $\mathbf{a}_1$ tel que $\Theta = 0^\circ$) se définissent par la condition $n_2 = 0$. Ces tubules seront appelés par la suite "tubules en dents de scie" ou tout simplement "tubules en zigzag" ou "Z-tubules". Les tubules dont le vecteur d'enroulement est parallèle à $(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)$ (l'angle de déviation par rapport à $\mathbf{a}_1$ vaut $\Theta = 30^\circ$) se définissent par la condition $n_1 = n_2$. Ces tubules seront appelés "tubules serpentes" ou tout simplement "tubules armchair". Pour ces deux types de tubules, les vecteurs d'enroulement sont des éléments de haute symétrie du graphène. Nous parlerons de manière générique de "tubules simples" ou "non-chiraux" (Fig 3.2).

La modélisation de la construction des tubules à partir d'enroulements de graphène autour d'un axe montre qu'à l'exception des "tubules simples" que nous venons de décrire, tous les autres ont une structure hélicoïdale. Nous entendons par hélicoïdal, un enroulement en hélice de chaînes formées de cycles de six atomes partageant un côté (Fig 3.3). La non-équivalence des enroulements tournants dans les sens des aiguilles d'une montre et de ceux tournants dans le sens trigonométrique font de ces tubules des "tubules chiraux". Les tubules chiraux se définissent donc par les paires (n_1, n_2) telles que: $(n_1 \neq n_2)$ et $(n_2 \neq 0)$.

La compréhension de la stabilité de ces nouvelles formes carbonées que sont les tubules nécessite une bonne connaissance de leurs structures électroniques. Nous cherchons donc à présenter une vision simple et cohérente de la structure électronique des nanotubes carbonés au chapitre suivant.

Dans une première partie, nous rappellerons la structure des nanotubes en citant tous les paramètres caractéristiques ainsi que des relations fondamentales en fonction de ces paramètres. Les aspects simples de la symétrie des nanotubes et des commentaires sur leurs propriétés de symétrie (liées à la périodicité dans les translations unidimensionnelles) seront aussi rappelés dans cette partie.

Dans une seconde partie, nous présenterons notre modèle théorique associé à

chaque mode de construction de nanotubule. Puis nous déterminerons à l'aide de la théorie de l'élasticité et d'une modification du modèle de Tomanek-Tibbets-Lucas[9-11] un potentiel de déformation qui représentera physiquement le passage du graphène au tubule.

Ce potentiel s'ajoute à l'Hamiltonien graphitique pour fournir l'Hamiltonien total et sera utilisé dans notre calcul des structures électroniques des nanotubules. Nous présenterons ce calcul dans le chapitre suivant.

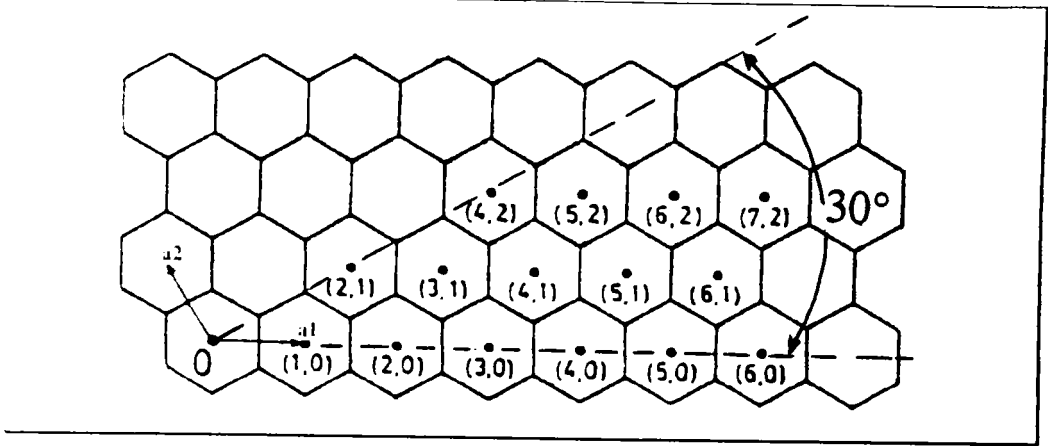


Figure 3.1: Visualisation d'un plan de graphène

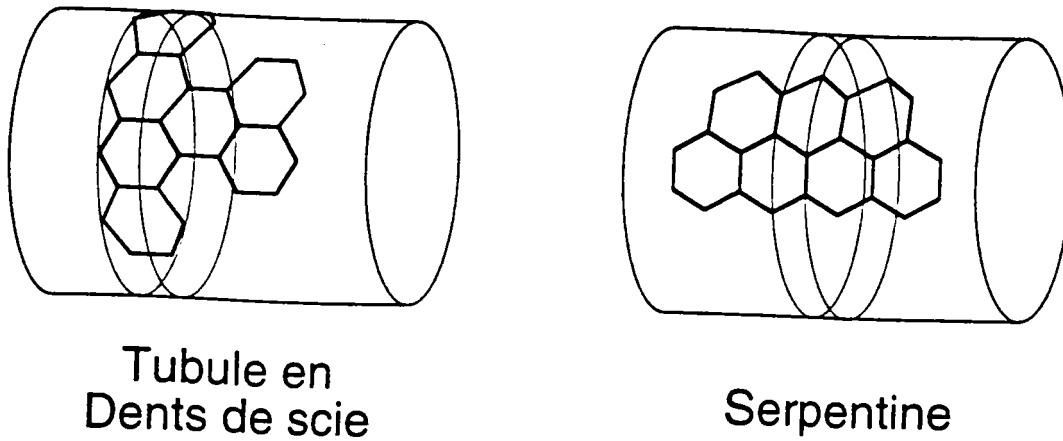


Figure 3.2: Représentation de type d'enroulement pour les nanotubes achiraux
 - Les nanotubes zig-zag ou en dents de scie
 - Les nanotubes armchair ou serpentine

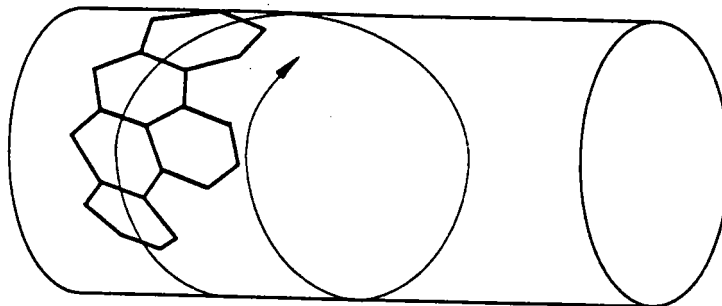


Figure 3.3: Représentation de type d'enroulement pour les nanotubes chiraux

3.2 Structure et symétrie des nanotubules

Paramètres et relations fondamentales

Nous donnons ici les paramètres fondamentaux des nanotubes ainsi que les relations de base qui lient ces paramètres aux valeurs numériques caractéristiques associées.

La littérature des nanotubes s'est intéressée essentiellement à un tubule isolé (single-wall tubule), de forme cylindrique à bases fermées ou non. Dans le cas de bases fermées les extrémités des tubules ("capuchons") sont constituées de demi-fullerènes[8]. La portion cylindrique est obtenue par enroulement d'une couche de graphène. La découverte de nouvelles méthodes de préparation de nanotubes[3,4] nous permet de tester toutes les prédictions théoriques.

Les nanotubes sont spécifiés par leur diamètre d_t et l'angle chiral Θ , comme il est indiqué sur la figure (Fig 3.4). Le vecteur chiral $\mathbf{C}_h = n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2$, ainsi défini dans la table 1[8] s'écrit en fonction des vecteurs de base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ du réseau "nid d'abeilles" et des entiers (n_1, n_2) . Seuls les entiers (n_1, n_2) déterminent d_t et Θ . La longueur L du vecteur chiral $\mathbf{C}_h$ (voir table 1) est directement liée au diamètre du tubule d_t . L'angle entre la direction de $\mathbf{C}_h$ et la direction zig-zag $(n, 0)$ ou angle chiral Θ (voir Fig 3.4) est donné dans la table 1 en fonction de (n_1, n_2) . Cet angle est limité entre $0^\circ < |\Theta| < 30^\circ$. La borne $\Theta = 0^\circ$ correspond aux tubules en zig-zag et $\Theta = 30^\circ$ aux tubules armchair. Aux valeurs intermédiaires de Θ correspondent tous les vecteurs chiraux. La figure (Fig 3.5) présente les trois cas des nanotubes.

La cellule unitaire du nanotube est montrée en Fig 3.4; c'est un rectangle limité par les vecteurs $\mathbf{C}_h$ et $\mathbf{T}$, où $\mathbf{T}$ est le vecteur de translation du nanotube. Le vecteur $\mathbf{T}$ est normal au vecteur $\mathbf{C}_h$, et va de l'origine O jusqu'au premier point équivalent à O . Il est facile d'exprimer $\mathbf{T}$ en fonction des entiers (t_1, t_2) donnés dans la table 1. La longueur du vecteur $\mathbf{T}$ est donnée par $\frac{\sqrt{3}}{d_r} L$. Notons d le plus grand commun diviseur de (n_1, n_2) et d_r le plus grand commun diviseur de $(2n_1 + n_2, 2n_2 + n_1)$; alors $d_r = d$ si $n_1 - n_2$ n'est pas un multiple de $3d$ et $d_r = 3d$ si $n_1 - n_2$ est un multiple de $3d$ [8]. Pour un tubule, le nombre n_c d'atomes de carbone par cellule unitaire est donné également dans la table 1; on a $n_c = 2N$. Chaque cellule unitaire du réseau "nid d'abeilles" contient donc deux atomes de carbone.

La figure (Fig 3.6) montre différentes façons de fermer les extrémités des tubules; ces "capuchons" peuvent être formés théoriquement à partir de pentagones et d'hexagones.

Chaque capuchon doit se raccorder continuellement sur la partie cylindrique du tubule spécifié par la paire (n_1, n_2) . La figure (Fig 3.6) montre aussi que les

hémisphères de C_{60} sont les plus petits capuchons satisfaisant à ces conditions. On en déduit donc que le diamètre du plus petit nanotube est d'environ $7\text{\AA}$; cette valeur est en bon accord avec l'observation expérimentale[3,4].

Table 1: Paramètres des nanotubes[8]

Symboles	Noms	Formules
a_{c-c}	distance carbone-carbone	$1.42\text{\AA}$ (graphite)
a	longueur du vecteur unitaire	$\sqrt{3}a_{c-c} = 2.46\text{\AA}$
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	vecteurs unitaires en coordonnées (x,y)	$(-1, 0)a, (\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2})a$
$\mathbf{C}_h$	vecteur chiral	$\mathbf{C}_h = n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2 \equiv [n_1, n_2]$ $n_1, n_2 : \text{entiers}$
L	circonférence du nanotube	$L = \mathbf{C}_h = a\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}$ $0 \leq n_2 \leq n_1$
d_t	diamètre du nanotube	$d_t = \frac{L}{\pi} = a\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}$
Θ	angle chiral $0 \leq \Theta \leq 30^\circ$	$\sin \Theta = \frac{n_2\sqrt{3}}{2\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}}$ $\cos \Theta = \frac{2n_2 + n_1}{2\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2}}$
d	le plus grand commun diviseur de (n_1, n_2)	—
d_r	le plus grand commun diviseur de $(2n_1+n_2, 2n_2+n_1)$	$d_r = \begin{cases} d & \text{si } n_1 - n_2 \text{ n'est pas multiple de } 3d \\ 3d & \text{si } n_1 - n_2 \text{ est multiple de } 3d \end{cases}$
$\mathbf{T}$	vecteur de translation de la cellule unitaire (1D)	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 - t_2\mathbf{a}_2 \equiv [t_1, t_2]$ $t_1, t_2 : \text{entiers}$ $t_1 = \frac{2n_2 + n_1}{d_r}, t_2 = -\frac{2n_1 + n_2}{d_r}$
T	longueur de $\mathbf{T}$	$T = \frac{\sqrt{3}}{d_r}L$
N	nombre des hexagones par cellule unitaire	$N = \frac{2(n_1^2 + n_2^2 + n_1n_2)}{d_r}$ $2N \equiv n_c/\text{cellule unitaire}$

Pour différentes valeurs des paires (n_1, n_2) , nous présentons dans la table 2 les valeurs numériques de tous les paramètres déjà définis dans la table 1 à savoir le diamètre du tubule d_t , la longueur L du vecteur chiral C_h par unité de a (où a est la longueur du vecteur du réseau (2D)), la longueur du vecteur de translation (1D) T du tubule par unité de a , et le nombre N des hexagones par cellule unitaire du tubule.

Table 2: Valeurs des paramètres caractérisant un nanotube (n_1, n_2) [8]

(n_1, n_2)	d	d_r	$d_t(\text{\AA})$	$\frac{L}{a}$	$\frac{T}{a}$	N
(5, 5)	5	15	6.78	$\sqrt{75}$	1	10
(9, 0)	9	9	7.05	9	$\sqrt{3}$	18
(6, 5)	1	1	7.47	$\sqrt{91}$	$\sqrt{273}$	182
(7, 4)	1	3	7.55	$\sqrt{93}$	$\sqrt{31}$	62
(8, 3)	1	1	7.72	$\sqrt{97}$	$\sqrt{291}$	194
(10, 0)	10	10	7.83	10	$\sqrt{3}$	20
(6, 6)	6	18	8.14	$\sqrt{108}$	1	12
(10, 5)	5	5	10.36	$\sqrt{175}$	$\sqrt{21}$	70
(20, 5)	5	15	17.95	$\sqrt{525}$	$\sqrt{7}$	70
(30, 15)	15	15	31.09	$\sqrt{1575}$	$\sqrt{21}$	210
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
(n_1, n_1)	n_1	$3n_1$	$\sqrt{3}\frac{n_1 a}{\pi}$	$\sqrt{3}n_1$	1	$2n_1$
$(n_1, 0)$	n_1	n_1	$\frac{n_1 a}{\pi}$	n_1	$\sqrt{3}$	$2n_1$

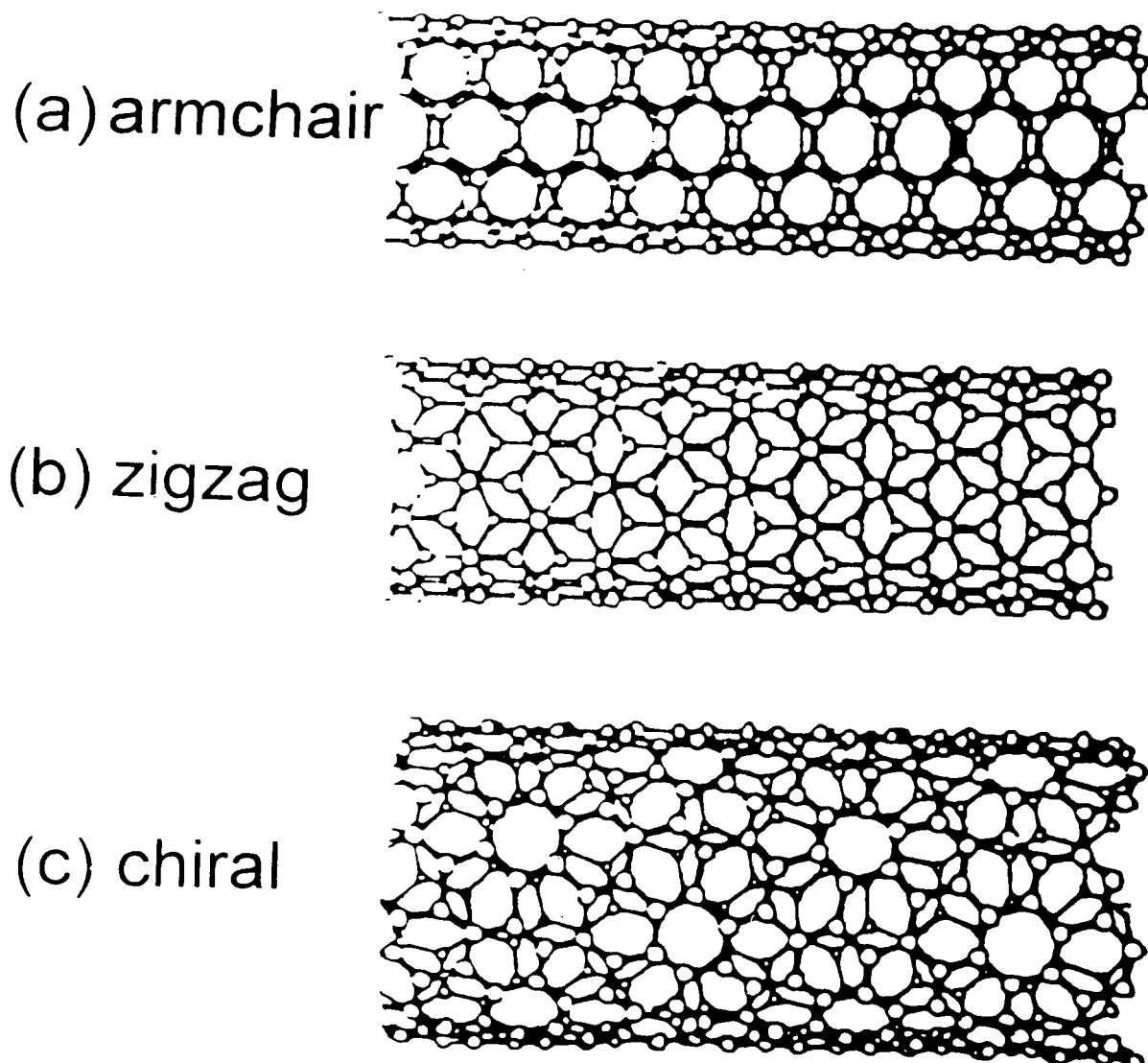


Figure 3.5: Représentation des trois cas des nanotubes

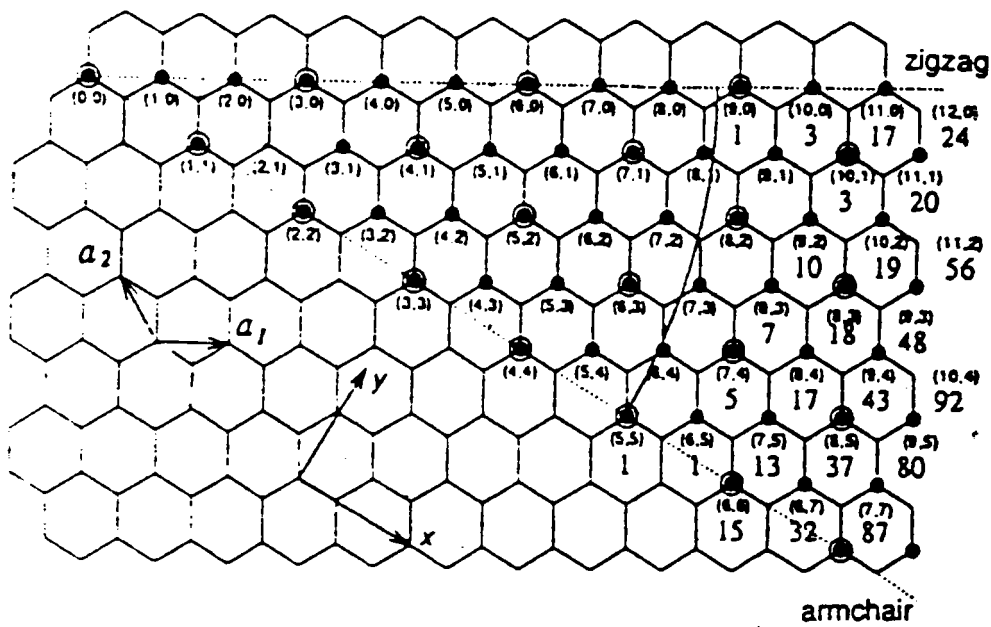


Figure 3.6: Représentation de différents capuchons possibles

3.3 Transformation conforme

On cherche à définir une transformation conforme permettant de passer d'un plan à un cylindre en s'inspirant tout d'abord des écoulements en mécanique des fluides. On applique ensuite cette transformation au graphène de manière à obtenir un tubule.

On peut considérer qu'un plan de graphène est constitué d'une succession de droites parallèles (vecteurs chiraux). De même, on peut supposer qu'un cylindre (tubule de carbone) est composé d'une succession de cercles, formés par enroulement le long des vecteurs chiraux, espacés par les mêmes distances qu'entre les droites du plan. Ainsi, si l'on peut passer d'un segment de droite à un cercle par une transformation conforme, on pourra de même, en conservant les mêmes distances entre les cercles qu'entre les segments de droite, transformer un plan en cylindre. Toutes les démonstrations et les étapes mathématiques nécessaires à l'établissement de cette transformation conforme permettant le passage d'un plan à un cylindre sont données en Appendice 5.

Chaque nanotube isolé ("single-wall tubule") peut être considéré comme le résultat d'une transformation conforme du réseau à deux dimensions du graphite (constitué par des cycles benzéniques) en un réseau à structure en "nids d'abeilles" (Fig 3.7) sur la surface d'un cylindre. Ainsi chaque vecteur réel du réseau de Bravais 2D en "nid d'abeilles" définit un type d'enroulement de la couche de graphène pour former un tubule. Un tel vecteur $\mathbf{B}_n$ peut être défini en fonction des vecteurs primitifs du réseau $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$, et d'une paire d'entiers (n_1, n_2) tels que $\mathbf{B}_n = n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2$; ($\mathbf{B}_n$ est équivalent au vecteur $\mathbf{C}_h$). La figure (Fig 3.8) représente un exemple pour un nanotube (4,3).

En effet, en négligeant les effets de courbure, on peut considérer qu'en déroulant un tubule on obtient un réseau plan graphitique et donc que les états monoélectroniques d'un tubule sont ceux d'un réseau en nid d'abeilles auquel on applique les conditions cycliques de Born von Karman sur le vecteur $\mathbf{B}_n$ [12].

La construction d'un nanotube à partir de la transformation conforme d'un réseau de graphène peut se concevoir par l'application de trois opérations hélicoïdales inéquivalentes lorsqu'elles sont soumises aux éléments du groupe de symétrie ponctuel; ces opérations hélicoïdales sont reliées aux vecteurs primitifs du réseau graphite plan.

Ainsi tous les nanotubes ont une structure hélicoïdale. Les nanotubes construits pour $\Theta = 0^\circ$ ou 30° c-à-d du type $(n_1, 0)$ et (n_1, n_1) possèdent un plan de réflexion. Ces types de tubules à haute symétrie sont donc achiraux [12-14,15].

Rappelons que par convention, les structures du type $(n_1, 0)$ sont appelées "zig-zag" ou "en dents de scie", et les structures du type (n_1, n_1) sont appelées "armchair" ou "serpentine"; pour les autres structures inéquivalentes à ces deux

ensembles, les nanotubes associés sont dits chiraux.

Tous les tubules générés par une transformation conforme possèdent une symétrie de translation le long de l'axe du tubule[12-14,15]. Cependant, même pour des tubules à diamètres relativement petits, le nombre minimum d'atomes dans une cellule unitaire peut être important. Par exemple, pour le nanotube (4,3), et de diamètre inférieur à 0.3 nm, la cellule unitaire comprend 148 atomes (voir figure 3.8).

La croissance rapide du nombre des atomes dans une cellule unitaire pour la translation est due à la symétrie hélicoïdale, et au groupe de symétrie ponctuel des tubules. Ces symétries peuvent être utilisées dans la réduction du nombre d'atomes nécessaires pour générer un tubule à deux atomes[13,14] par maille élémentaire.

3.3.1 Opérateur hélicoïdal

Nous définissons donc un opérateur hélicoïdal $\delta(h_{n,p}, \varphi_{n,p})$, représentant une opération hélicoïdale; c'est à dire, une translation unitaire $h_{n,p}$ le long de l'axe du tubule suivie d'une rotation $\varphi_{n,p}$ autour du même axe.

Afin de diminuer la complexité du calcul de structures électroniques nous allons déterminer le plus petit nombre d'atomes de carbone nécessaires (ou la plus petite cellule unitaire) pour générer le tubule entier. Pour cela nous devons préciser les éléments de l'opérateur hélicoïdal $\delta(h_{n,p}, \varphi_{n,p})$.

Nous obtenons les opérations de translation $h_{n,p}$ et de rotation $\varphi_{n,p}$ par l'intermédiaire d'un vecteur du réseau direct en "nid d'abeilles" $\mathbf{H}_p = p_1 \mathbf{a}_1 + p_2 \mathbf{a}_2$ (p, q : entiers) qui définit avec $\mathbf{B}_n$ la transformation conforme par les relations

$$h_{n,p} = \frac{\|\mathbf{H}_p \wedge \mathbf{B}_n\|}{\|\mathbf{B}_n\|} \text{ et } \varphi_{n,p} = 2\pi \frac{(\mathbf{H}_p \cdot \mathbf{B}_n)}{\|\mathbf{B}_n\|^2}. \quad (3.1)$$

La figure (Fig 3.8) présente un exemple de vecteur $\mathbf{H}_p$ pour le nanotube (4,3). La norme du produit vectoriel $(\mathbf{H}_p \wedge \mathbf{B}_n)$ correspond à la surface balayée par l'opérateur δ . Evaluons cette quantité

$$\|\mathbf{H}_p \wedge \mathbf{B}_n\| = |p_1 n_2 - p_2 n_1| \|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2\| \quad (3.2)$$

Remarquons que $\|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2\|$ correspond exactement à la surface occupée par deux atomes de carbone de la cellule unitaire du réseau primitif du graphène. La quantité $|p_1 n_2 - p_2 n_1|$ quant à elle donne le nombre de paires d'atomes de carbone exigé par la cellule unitaire du tubule, tubule généré sous la symétrie hélicoïdale avec l'opérateur hélicoïdal en utilisant $\mathbf{H}_p$ et la transformation conforme. Pour une paire d'entiers n_1 et n_2 , la quantité $|p_1 n_2 - p_2 n_1|$ doit être égale à un entier M [16]:

$$|p_1 n_2 - p_2 n_1| = M \quad (3.3)$$

La définition du plus grand diviseur commun nous dit que si, n_1 et n_2 sont deux entiers, le plus grand diviseur commun de n_1 et n_2 noté q vérifie la relation suivante:

$$n_1 \mathbf{Z} + n_2 \mathbf{Z} = q \mathbf{Z} \quad (3.4)$$

où $\mathbf{Z}$ est l'ensemble des nombres entiers relatifs.

En identifiant les relations (3.3) et (4.3), nous en concluons que la quantité $|p_1 n_2 - p_2 n_1|$ est un multiple du plus grand diviseur commun de n_1 et n_2 . Nous devons donc choisir des entiers p_1 et p_2 pour le vecteur $\mathbf{H}_p$ de telle façon que $|p_1 n_2 - p_2 n_1|$ soit égal au plus petit entier possible, c-à-d au plus grand diviseur commun de n_1 et n_2 . Par conséquent l'entier M doit être égal au plus grand diviseur commun de n_1 et n_2 [12], et par suite, nous pouvons déterminer facilement l'opérateur hélicoïdal $\mathbf{H}_p \rightarrow \delta(h_{n,p}, \varphi_{n,p})$ qui représente la cellule unitaire minimale (donc le motif hélicoïdal primitif) de $2M$ atomes. Ensuite, nous considérons toutes les symétries de rotations possibles autour de l'axe hélicoïdal. Nous observons que le plus haut ordre de la symétrie de rotation (le plus petit angle de rotation pour un tel opérateur) sera donné par un opérateur de rotation C_M , où M est le plus grand diviseur commun de n_1 et n_2 . Ceci peut être vérifié facilement en considérant le vecteur du réseau direct $\mathbf{B}_M$:

$$\mathbf{B}_M = \frac{\mathbf{B}_n}{M} = \frac{n_1}{M} \mathbf{a}_1 + \frac{n_2}{M} \mathbf{a}_2 \quad (3.5)$$

La transformation conforme transformera cette opération du réseau direct $\mathbf{B}_M$ en une rotation de $\frac{2\pi}{M}$ radians autour de l'axe du tube.

Pour générer un nanotube défini par $\mathbf{B}_n$, les symétries de rotation et hélicoïdales peuvent être interprétées en utilisant les opérateurs de symétrie associés soit respectivement $\mathbf{B}_M$ et $\delta(h_{n,p}, \varphi_{n,p})$ [13,14]. Partons d'un cylindre de rayon $\frac{|\mathbf{B}_n|}{2\pi}$, et projetons les deux atomes de carbone localisés à une distance $\mathbf{d} = \frac{\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2}{3}$ et $2\mathbf{d}$ dans la cellule unitaire $[0,0]$ (Fig 3.7) sur la surface du cylindre. La projection du premier atome correspondra au point origine sur la surface du cylindre, le point correspondant à la projection du second atome sera obtenu par une rotation de $2\pi \frac{(\mathbf{d} \cdot \mathbf{B}_n)}{|\mathbf{B}_n|^2}$ autour de l'axe du cylindre suivie d'une translation de $\frac{(\mathbf{d} \wedge \mathbf{B}_n)}{|\mathbf{B}_n|^2}$ le long de cet axe.

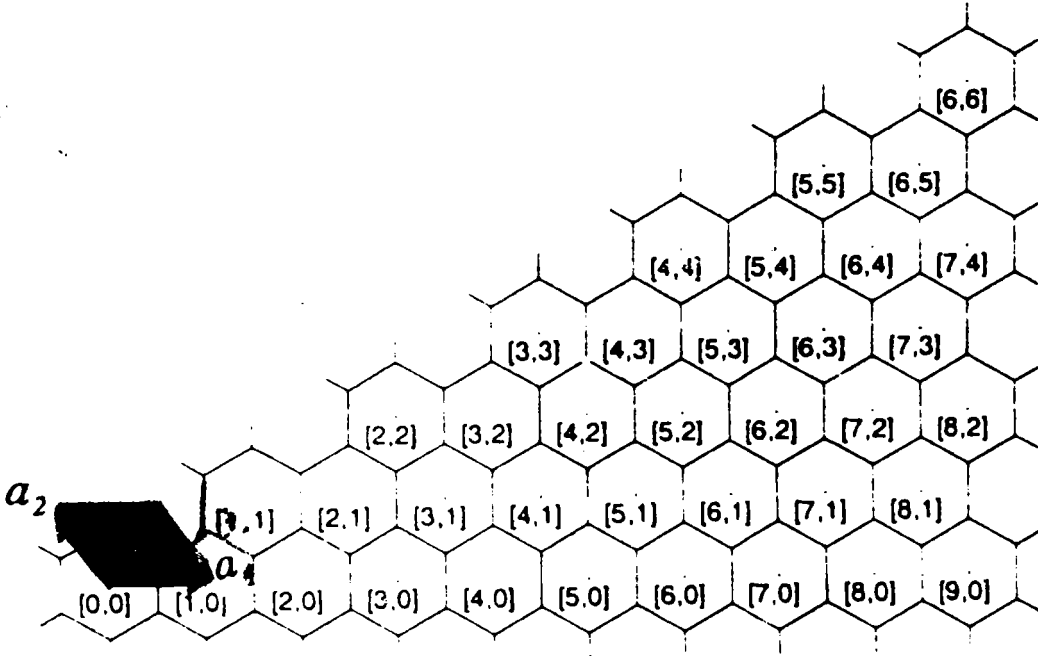


Figure 3.7: Réseau "nid d'abeilles" du graphène

Les positions de ces deux premiers atomes peuvent donc être utilisées pour générer les $2(M-1)$ atomes restant sur la surface du cylindre par $(M-1)$ rotations successives autour de l'axe du cylindre et d'angle $\frac{2\pi}{M}$. Ces $2M$ atomes complètent le motif hélicoïdal; ce dernier correspond à une aire sur la surface du cylindre donnée par $M \|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2\|$. Ce motif hélicoïdal peut être utilisé pour construire le nanotube par répétition de cette opération hélicoïdale définie par $\delta(h_{n,p}, \varphi_{n,p})$ et engendrée par $\mathbf{H}_p$.

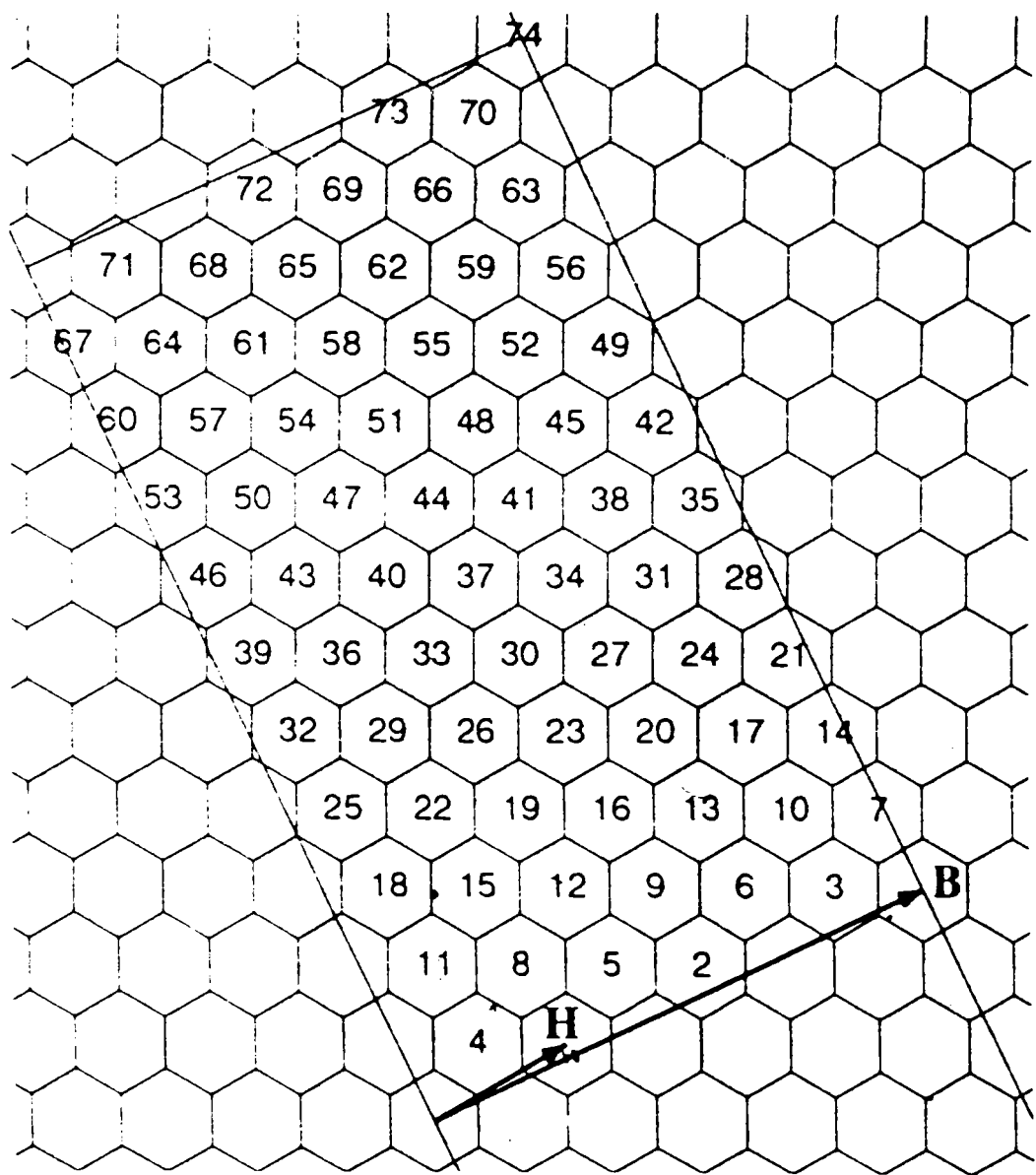


Figure 3.8: Représentation de la transformation conforme du tubule (4,3)

3.3.2 Facteur de structure

Référons-nous à la figure (3.9); en nous limitant aux interactions entre premiers voisins dans un plan de graphite, l'atome A, situé sur la ligne neutre (c-à-d sur l'axe Oz), possède trois atomes premiers voisins équivalents; ceci entraîne une symétrie trigonale. Le facteur de structure associé à ces trois atomes est $F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1,2,3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_j}$.

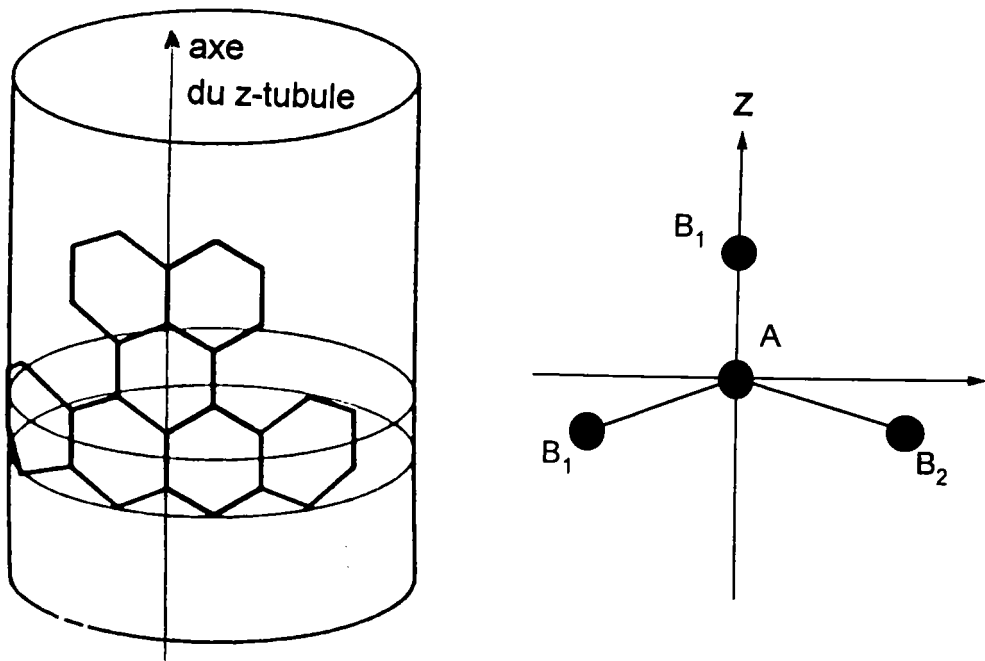


Figure3.9: L'environnement d'un atome A d'un z-tubule

Les tubules en zig-zag

Si le dessin précédent correspond à l'environnement de l'atome A d'un tubule en zig-zag dont l'axe est parallèle à la direction AB_1 , alors le problème est différent. Les trois atomes B_1 , B_2 et B_3 ne sont plus équivalents. L'enroulement de la feuille de graphène a laissé invariants les atomes A et B_1 puisqu'ils sont situés sur une ligne neutre. Il en va de même pour les directions des orbitales atomiques

$2P_z$ des atomes de carbone A et B_1 dont les directions initiales étaient perpendiculaires au plan de graphène et qui sont à présent orthogonales à la ligne neutre de la fibre; la liaison σ_{AB_1} entre A et B_1 n'est pas modifiée en première approximation. Alors que les atomes B_2 et B_3 , bien que jouant des rôles symétriques, sont équivalents entre eux tout en n'étant plus équivalents à l'atome B_1 . Les orbitales $2P_z$ de ces atomes B_2 et B_3 sont orientées suivant des directions radiales du cylindre. Les liaisons σ telles que σ_{AB_2} et σ_{AB_3} sont invariantes.

Les conséquences de cette description schématique sont importantes et justifient notre approche du potentiel de déformation qui fait l'objet du paragraphe suivant. Disons que dans le graphène les atomes de carbone peuvent être classés en deux catégories: l'atome A et les atomes de carbone premiers voisins de A c-à-d les atomes équivalents B_1 , B_2 et B_3 ; alors que dans le tubule zig-zag nous avons des atomes de type A et B_1 et les atomes équivalents (B_2, B_3) et (B'_2, B'_3) . Le facteur de structure entre A et ses premiers voisins dans le Z-tubule est différent de celui du graphène, puisque les atomes (B_2, B_3) interviennent différemment de B_1 , alors que ces interactions sont équivalentes dans le graphène. L'atome B_1 du tubule ne joue plus du tout le même rôle que dans le graphène: ses premiers voisins sont l'atome A et les atomes équivalents (B'_2, B'_3) . Le même raisonnement est vrai qu'elle que soit la droite Δ parallèle à l'axe des z et passant par des atomes de carbone. Le facteur de structure associé s'écrit: $G(\mathbf{k}) = \sum_{j=2,3} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_j}$.

Dans notre approche le tubule zig-zag est évidemment considéré comme une structure périodique. Il est obtenu par la déformation d'une succession de bandes découpées dans le graphène (figure 3.9).

Un tubule zig-zag de longueur infinie est considéré comme une succession de baguettes courbées $b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, \dots$ etc. A la baguette b_1 sont associés les atomes équivalents (B'_2, B'_3) , et à la baguette b_2 , les atomes du type A et B_1 , enfin à la baguette b_3 les atomes $(B_2, B_3), \dots$ etc. Dans la baguette b_2 les orbitales π des atomes de carbone sont identiques à ce qu'elles étaient dans le graphène de départ; il en va de même pour la liaison σ_{AB_1} entre les atomes A et B_1 . Cette baguette subit une déformation mécanique mais aucun potentiel électrostatique n'est appliqué aux électrons des atomes A et B_1 . Ceci n'est plus vrai pour la baguette b_3 : à la déformation mécanique s'ajoute une modification des liaisons σ_{AB_2} et σ_{AB_3} et des orbitales atomiques π des atomes de carbone B_2 et B_3 . Cette discussion montre l'importance d'un potentiel local permettant de prendre en compte les situations très différentes des atomes de carbone d'un tubule zig-zag.

Les tubules armchair

La figure (Fig 3.10) correspond à l'environnement d'un atome A d'un tube armchair dont l'axe est parallèle à Oz.

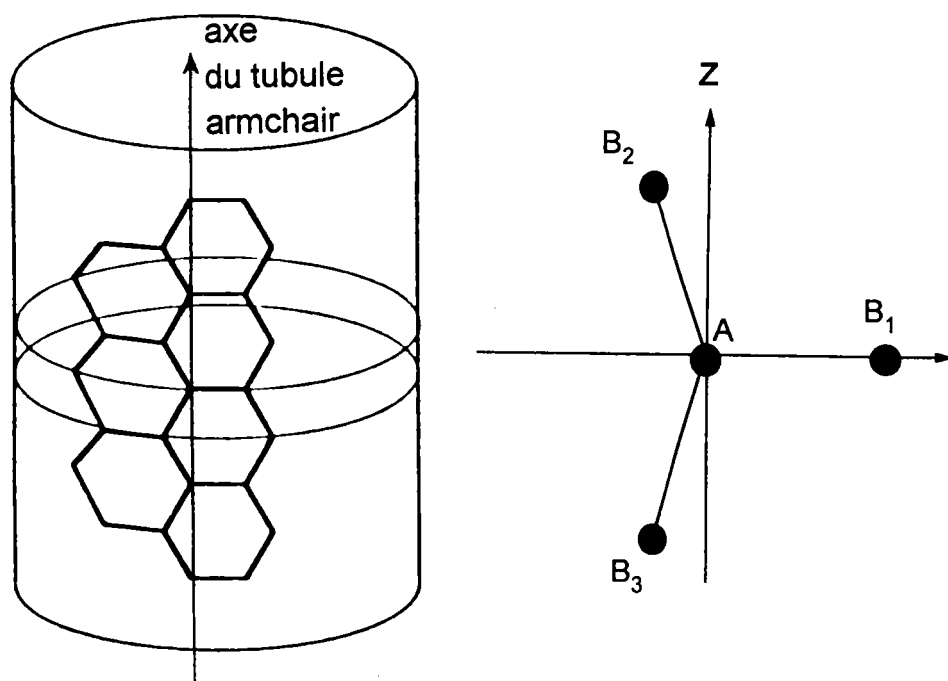


Figure 3.10: L'environnement d'un atome A d'un tube armchair

Comme dans le cas des tubules en zig-zag, les trois atomes B_1 , B_2 et B_3 ne sont plus équivalents. Cette fois-ci l'enroulement de graphène a été réalisé de telle façon que les atomes (A, B_2) et (A, B_3) soient affectés symétriquement par cette opération, alors que les atomes A et B_1 , situés sur le contour du cylindre ainsi formé, sont aussi affectés mais pas de la même manière que les autres. Autrement dit, les atomes B_2 et B_3 jouent des rôles symétriques et sont équivalents entre eux, mais pas équivalents de l'atome B_1 .

Un tube armchair de longueur infinie est aussi considéré comme une succession de baguettes $b_1, b_2, \dots$ etc. Mais elles sont toutes équivalentes. Dans une baguette b_i quelconque, les orbitales atomiques π des atomes de carbone sont

déformées par rapport à celles du graphène, il en va de même pour les liaisons σ_{AB_j} entre les atomes A et B_j . Cette déformation sera définie d'une façon analytique en explicitant un potentiel responsable de la distorsion des liaisons.

A la déformation mécanique s'ajoute une modification des liaisons σ_{AB_1} , σ_{AB_2} et σ_{AB_3} et des orbitales atomiques π des atomes de carbone B_1 , B_2 et B_3 . Cette modification des liaisons est la même pour σ_{AB_2} et σ_{AB_3} mais elle est différente pour σ_{AB_1} . Cela veut dire que les liaisons $(\sigma_{AB_2}, \sigma_{AB_3})$ et σ_{AB_1} ne sont pas déformées de la même façon.

Par définition, le potentiel de déformation est nul sur l'axe neutre du tubule, et comme le graphène a été déformé pour obtenir un cylindre, la déformation associée croît lorsqu'on s'éloigne de l'axe du tubule, elle est maximale sur le contour du tubule (le long du vecteur chirale). La déformation est proportionnelle à l'angle que fait l'axe neutre avec la liaison considérée, donc, la liaison AB_1 a subi une déformation maximale; les liaisons AB_2 et AB_3 subissent une déformation identique mais de moindre importance.

Dans les tubules armchair le facteur de structure entre A et ses voisins est différent de celui évalué dans le graphène: il comprend deux parties. Une première partie est associée à l'atome B_1 et sera notée $G_1(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{B}_1}$ et une deuxième partie associée aux atomes B_2 et B_3 qui est notée:

$G_2(\mathbf{k}) = \sum_{j=2,3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{B}_j}$ et traduit le rôle symétrique et équivalent des atomes B_2 et B_3 .

Les tubules chiraux

Tout enroulement d'un plan de graphène menant à un tubule zig-zag laisse la liaison AB_1 invariante et déforme de la même façon les deux autres liaisons (AB_2 , AB_3). Pour les tubules armchair, la liaison AB_1 a subi la déformation la plus importante; les deux autres liaisons (AB_2, AB_3) sont moins affectées mais de manière identique. Dans les tubules chiraux les trois liaisons AB_1 , AB_2 et AB_3 sont déformées, déformées différemment; pour ces tubules les atomes B_1 , B_2 et B_3 ne sont plus équivalents et les orbitales atomiques π des atomes de carbone sont déformées par rapport à celles du graphène (il en va de même pour les liaisons σ entre les atomes A et B_j).

A la déformation mécanique s'ajoute une modification des liaisons σ_{AB_1} , σ_{AB_2} et σ_{AB_3} et des orbitales atomiques π des atomes de carbone B_1 , B_2 et B_3 . Cette modification des liaisons n'est pas identique pour σ_{AB_1} , σ_{AB_2} et σ_{AB_3} : ces liaisons ne sont pas déformées avec la même intensité.

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, la déformation est proportionnelle à l'angle que fait l'axe neutre de la fibre avec la liaison considérée. Nous pourrions donc préciser l'intensité de la déformation pour chaque liaison.

Dans les tubules chiraux le facteur de structure entre A et ses voisins, est séparé cette fois-ci en trois parties. Chaque partie sera associée à un atome B_j , et sera notée $G_j(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{B}_j}$.

3.4 Potentiel local de déformation

3.4.1 Description

Dans le cas le plus simple, le cas des tubules zig-zag, il semble approprié d'envisager un modèle continu basé sur la déformation de barres de section rectangulaire, en effet, les liaisons carbone-carbone parallèles à l'axe du cylindre ne sont pas déformées et n'interviennent pas dans l'énergie de déformation nécessaire à la formation du tubule.

Tomanek et al[9] ont proposé pour tous les types de tubules, un modèle global basé sur la déformation d'une plaque, plaque constituée par une couche de graphène. Notre modèle théorique proposé pour les z-tubules est peu différent de celui proposé par Tomanek et al.

On considère le tubule comme une succession de barres de hauteur $h = d_{c-c} \times \cos 60^\circ = 0.71 \text{Å}$ et d'épaisseur $e = 3.35 \text{Å}$ séparée par des barres "neutres" de hauteur $d_{c-c} = 1.42 \text{Å}$. Ce cas simple sera utilisé comme référence de calcul d'énergies de déformation pour les tubules armchairs et tubules chiraux.

Utilisant la théorie d'élasticité dans un milieu élastique isotrope, nous obtenons l'expression de la densité volumique de l'énergie de déformation:

$$V(M) = \frac{E}{2R^2} Z_M^2$$

où E est le module de Young pour un plan de graphite ($E = 1024 \text{GPa}$), R est le rayon du tubule et Z est la coordonnée locale perpendiculaire à l'axe du tubule.

3.4.2 Energie de déformation par atome

Dans un premier temps, l'intégration de la densité volumique de l'énergie de déformation associée à une seule barre donne:

$$Ep = \frac{\pi E}{12R} e^3 h.$$

Soit p le nombre d'atomes de carbone par rang et e_p l'énergie de déformation par atome:

$$e_p = \frac{Ep}{2p} = \frac{\sqrt{3}}{96R^2} E e^3 d_{c-c}^2.$$

Cette loi en $1/R^2$ est en accord avec les publications[9,15,17].

3.4.3 Validation de notre potentiel local

Les intégrales de recouvrement nous permettent de valider notre modèle théorique: nous supposons qu'une couche de graphène est soumise à une déformation

le long d'une ligne neutre parallèle à l'axe du tubule et contient un atome de carbone, pris comme référence, noté A. Ceci conduit à une bonne approche d'une simulation d'un tubule.

Pour tester la validité de notre potentiel, nous étudions tout d'abord les intégrales de recouvrement entre les orbitales π dans les z-tubules par une méthode géométrique. Considérons les orbitales de Slater de l'atome de carbone dans une couche de graphite non déformée.

$$|\Psi_{2pz}^0\rangle = Z \frac{\beta^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\beta r)$$

et définissons la différence géométrique entre les recouvrements des orbitales π dans le tubule et dans le plan de graphène par:

$$\Delta S_{\text{géométrique}} = \langle \Psi_{2pz} | \Psi_{2pzA'} \rangle - \langle \Psi_{2pzA}^0 | \Psi_{2pzA'}^0 \rangle$$

Si nous supposons que notre potentiel exerce une perturbation locale sur les états du graphène, il est possible d'exprimer les orbitales π dans les z-tubules par:

$$|\Psi_{2pzA'}\rangle = (\hat{I} + \hat{W}_d) |\Psi_{2pzA'}^0\rangle$$

où $\hat{I}$ est l'opérateur unité et $\hat{W}_d$ est l'opérateur de la perturbation locale utilisée autour de l'atome de carbone noté A. En définissant:

$$\Delta S_{\text{déformation}} = \langle \Psi_{2pz}^0 | \Psi_{2pzA'} \rangle - \langle \Psi_{2pzA}^0 | \Psi_{2pzA'}^0 \rangle$$

nous obtenons:

$$\Delta S_{\text{déformation}} = \langle \Psi_{2pz}^0 | \hat{W}_d | \Psi_{2pzA'}^0 \rangle$$

Introduisons une constante $C_{A'}$; elle dépend du voisin de l'atome de carbone de référence, noté A, dans l'expression de l'énergie potentielle de déformation, nous obtenons alors:

$$W_d = \frac{C_{A'}}{R^2} \hat{Z}_{A'}^2$$

Ce qui conduit à l'intégrale finale:

$$\Delta S_{\text{déformation}} = \frac{\beta^{5/2} C_{A'}}{\pi R^2} \iiint \exp(-\beta(r_a + r_{a'})) Z_A Z_{A'}^3 d\tau$$

En traçant $\Delta S_{\text{déformation}}$ et $\Delta S_{\text{géométrique}}$, un bon fittage linéaire nous a permis de déterminer la valeur de la constante locale $C_{A'}$. Et par suite les valeurs numériques de l'énergie potentielle de déformation pour différentes valeurs de R; rayon de tubules (voir la table 1).

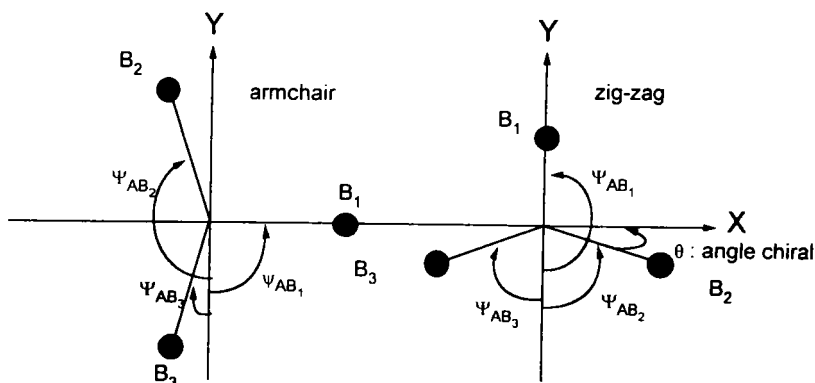
Le détail de la construction de ce potentiel de déformation est présenté dans la thèse de R. Heyd[18].

Table 3.1: tableau unnumérique des valeurs de W_d en fonction de R

$R(\text{\AA})$	W_d	$R(\text{\AA})$	W_d
2.348	0.09864	9.394	0.00616
2.740	0.07247	9.786	0.00568
3.131	0.05548	10.177	0.00525
3.522	0.04384	10.568	0.00487
3.914	0.03551	10.960	0.00452
4.305	0.02934	11.351	0.00422
4.697	0.02466	11.743	0.00394
5.088	0.02101	12.134	0.00369
5.480	0.01811	12.526	0.00346
5.871	0.01578	12.917	0.00325
6.263	0.01387	13.309	0.00307
6.654	0.01228	13.700	0.00289
7.045	0.01096	14.091	0.00273
7.437	0.00983	14.483	0.00259
7.828	0.00887	14.874	0.00245
8.222	0.00805	15.266	0.00233
8.611	0.00733		
9.003	0.00671		

3.4.4 Généralisation

On peut étendre l'étude faite pour les tubules zig-zag, en prenant en compte les positions relatives des liaisons carbone-carbone avec l'axe du tubule, soit la ligne neutre de l'énergie potentielle de déformation. Dans ce cas, la ligne neutre est confondue avec l'axe Oy comme indiqué sur la figure au dessous.



Le cas du tubule zig-zag nous a servi de point de départ dans la construction du potentiel de déformation. On peut écrire:

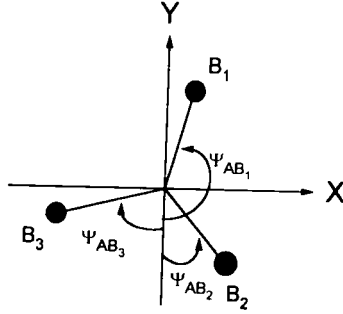
$$W_{d_{AB_i}} = W_d f(\Psi_{AB_i})$$

les valeurs de W_d sont celles de la table 1 du potentiel de déformation dans les z-tubules en fonction de leur rayon R , et $f(\Psi_{AB_i})$ est une fonction de l'angle entre la liaison carbone-carbone AB_i et la ligne neutre (parallèle à l'axe du tubule) passant par l'atome A.

Nous choisissons la forme la plus simple pour la fonction $f(\Psi_{AB_i})$; c'est à dire une variation linéaire avec Ψ_{AB_i} . Puis on impose les contraintes suivantes:

- $f(\Psi_{AB_i} = 0 \text{ ou } \pi) = 0$: liaison parallèle à la ligne neutre.
- $f(\Psi_{AB_i} = \pm \frac{\pi}{3}) = 1$: cas du tubule zig-zag.

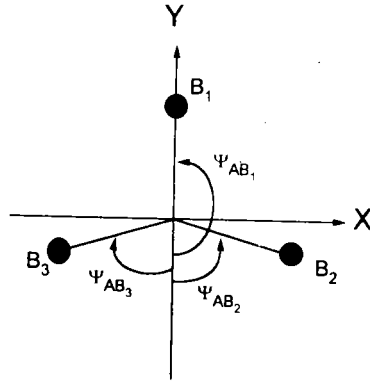
Ce qui définit la fonction $f(\Psi_{AB_i})$ de la façon suivante:



- Si $|\Psi_{AB_i}| \leq \frac{\pi}{2}$ alors $f(\Psi_{AB_i}) = \alpha |\Psi_{AB_i}|$
- Si $|\Psi_{AB_i}| > \frac{\pi}{2}$ alors $f(\Psi_{AB_i}) = \alpha(\pi - |\Psi_{AB_i}|)$

avec Ψ_{AB_i} en radians.

Le cas particulier du tubule zig-zag nous permet d'évaluer la valeur de la constante α .



- Si $|\Psi_{AB_1}| = \pi > \frac{\pi}{2}$ alors $f(\Psi_{AB_1}) = \alpha |\pi - \pi| = 0$

- Si $|\Psi_{AB_2}| = \frac{\pi}{3}$

: on posera $f(\Psi_{AB_2} \text{ ou } \Psi_{AB_3}) = 1$

- Si $|\Psi_{AB_3}| = \frac{\pi}{3}$

On en déduit donc que $\alpha \frac{\pi}{3} = 1$ et $\alpha = \frac{3}{\pi}$

Avec la définition de l'angle chiral: $\sin\theta = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{n_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}$, on détermine toutes les valeurs de θ comprises entre 0° et 30° et ceci pour chaque tubule (n_1, n_2) . Et par suite les valeurs de Ψ_{AB_i} , et de la fonction $f(\Psi_{AB_i})$ sont déterminées. Prenons comme exemple le cas des armchairs: l'angle chiral entre la liaison carbone-carbone AB_2 (ou AB_3) et le vecteur chiral du cas du tubule zig-zag ($\theta = \frac{\pi}{6}$). Nous en déduisons.

- $|\Psi_{AB_1}| = \frac{\pi}{2}$
- $|\Psi_{AB_2}| = \frac{\pi}{6}$
- $|\Psi_{AB_3}| = \frac{5\pi}{6}$

$$\text{D'où: } f(\Psi_{AB_1}^a) = \alpha \frac{\pi}{2} = \frac{3}{\pi} \frac{\pi}{2} = \frac{3}{2}$$

$$f(\Psi_{AB_2}^a) = f(\Psi_{AB_3}^a) = \alpha \frac{\pi}{6} = \frac{3}{\pi} \frac{\pi}{6} = \frac{1}{2}$$

Le calcul des fonctions $f(\Psi_{AB_i}^c)$ pour les tubules chiraux sera conduit de la même façon après avoir défini les valeurs de $\Psi_{AB_i}^c$.

3.5 Conclusion

L'introduction d'un opérateur hélicoïdal nous a permis de réduire le nombre d'atomes d'une cellule unitaire d'un nanotube à deux atomes, simplifiant considérablement la complexité du calcul de structures électroniques des nanotubes, en la réduisant à celle de la structure électronique du graphène.

Le potentiel de déformation ainsi construit explique bien le phénomène physique et géométrique permettant le passage d'un plan de graphène à un nanotubule. Nous nous en servons dans le calcul de la structure électronique des nanotubes au chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. S. Iijima, *Nature* (London), **354**, 56, (1991).
- [2]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. curl, and R. E. smally, *Nature* (London), **318**, 162, (1985).
- [3]. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* (London), **363**, 603, (1993).
- [4]. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez. and R. Beyers, *Nature* (London), **363**, 605, (1993).
- [5]. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, and H. W. Kroto. *J.Phys. Chem. Solids*, **54**, 1841, (1993).
- [6]. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* (London), **358**, 220, (1992).
- [7]. T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, and K. Tanigaki. *Chem. Pyhs. Lett.*, **209**, 83, (1993).
- [8]. M. S. Dresselhaus, G. Dreasselhaus, and R. Saito, *Carbon*, **33**, 883, (1995).
- [9]. D. Tomanek, W. Zhong, E. Krastev, *Phys. Rev. B*, **48**, 15461, (1993).
- [10]. G. G. Tibbetts, *J. Crystal Growth*, **66**, 632, (1983).
- [11]. A. A. Lucas, P.H. Lambin, R.E. Smalley, *J.Phys. Chem. Solids*, **54**, 587. (1993).
- [12]. J. W. Mintmire, D.H. Robertson, and C. T. White, *J.Phys. Chem. Solids*. **54**, 1835, (1993).
- [13]. J. W. Mintmire, D. H. Robertson, B. I. Dunlap, R. C. Mowrey, D. W. Brenner, and C. T. White, Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials (Edited by L. Y. Chiang, A. F. Garito, and D. J. Sandman) p. 339. MRS Symposia Proceedings No. 247. Materials Research Society. Pittsburgh (1992).
- [14]. C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, *Phys.Rev. B* **47**, 5485 (1993).
- [15]. D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, *Phys.Rev. B* **45**. 12592 (1992).
- [16]. J. W. Mintmire and C. T. White, *Carbon*, **33**, 893, (1995).
- [17]. N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys.Rev. letters*, B **68**, 1579 (1992).
- [18]. R. Heyd, Thèse de l'université soutenue à Metz, le 21 septembre 1996.

Chapitre 4

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOTUBES

Chapitre 4

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES NANOTUBES

4.1 Introduction

Le calcul de la structure électronique des nanotubes que nous avons mené est calqué sur celui de la structure électronique du graphène. Il se fonde sur les équations énergétiques de liaisons fortes.

Dans un premier temps, comme pour le graphène, nous vérifierons que le couplage des liaisons σ - π reste toujours faible[1,2] en étudiant la structure électronique, des nanotubes en dents de scie, sous la condition de Hückel[3] et sans prendre en compte les recouvrements entre les orbitales.

Dans un deuxième temps, après avoir négligé l'influence des liaisons σ , nous chercherons à comprendre la structure électronique des nanotubes non-chiraux que sont les serpentines et les tubules en dents de scie en dehors de la condition de Hückel et en prenant en compte cette fois-ci les recouvrements entre les orbitales. Nous montrerons que les serpentines sont des tubules métalliques et ce, quelque soit leur rayon tubulaire, et que les tubules en dents de scie sont des semi-conducteurs à gaps moyens ou faibles. Puis, nous étudierons le comportement des tubules chiraux.

4.2 La méthode du calcul

4.2.1 Hamiltonien tubulaire

La transformation conforme[4] suppose que par déroulement d'un nanotube nous obtenions un plan de graphène. Cette opération est accompagnée d'une relaxation du système.

En partant de cette idée, nous pensons que la stabilité des structures des nanotubes est due à la présence d'un potentiel supplémentaire. Ce potentiel

déterminé au chapitre 3, et il est donné sous forme d'une énergie de déformation évoluant en $1/R$.

Il s'ajoute à l'Hamiltonien graphitique pour former l'Hamiltonien total ou tubulaire H_T . En outre, un nouveau facteur de structure, lui aussi déterminé au chapitre 3, est associé aux liaisons déformées. L'évaluation numérique du potentiel de déformation entre deux orbitales montre qu'il est très faible comparativement aux éléments de matrice calculés pour le graphène. Nous le considérerons comme une perturbation. La suite du calcul sera menée suivant un modèle de Slonczewski-Weiss bien adapté au cas du graphène.

La prise en compte d'un potentiel de déformation et d'un nouveau facteur de structure associé aux liaisons déformées, traduit dans le calcul la déformation physique et géométrique qui caractérise le passage du plan de graphène au nanotube carbonée. Grâce à ces deux points, nous caractériserons donc les nanotubes que l'on suppose formés à partir d'un enroulement d'un plan de graphène. L'utilisation de ces deux facteurs apporte plus de précision au calcul. Donc nous proposons ici une méthode de calcul aussi complète que possible afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles.

Si H_T est l'Hamiltonien tubulaire:

$$H_T = H + W_d \quad (4.1)$$

avec H : Hamiltonien graphitique
 W_d : énergie potentielle de déformation
 alors l'équation séculaire s'écrit:

$$H_T | \Psi_T \rangle = E_T | \Psi_T \rangle \quad (4.2)$$

et E_T est l'énergie de l'électron dans le tubule
 $| \Psi_T \rangle$ est la fonction d'onde tubulaire

Pour déterminer les fonctions d'onde $| \Psi_T \rangle$, nous appliquons une méthode de perturbations, et nous écrivons:

$$| \Psi_T \rangle = | \Psi \rangle + \lambda | \Psi_1 \rangle + \dots \text{ avec } \lambda \ll 1$$

La limitation aux premiers voisins (et la valeur de la constante λ très inférieure à un) justifie l'approximation de la méthode des perturbations. La fonction d'onde $| \Psi_T \rangle$ tend vers la fonction d'onde $| \Psi \rangle$ lorsque λ tend vers zéro. Cette approximation nous permet d'écrire:

$$| \Psi_T \rangle = | \Psi \rangle \quad (4.3)$$

Nous utilisons pour la résolution de l'équation séculaire (4.2) les mêmes fonctions d'onde que celles du graphène, et nous réécrivons:

$$H_T | \Psi \rangle = E_T | \Psi \rangle \quad (4.4)$$

c'est à dire

$$\|H_{T,ij} - E_T \xi_{ij}\| = 0 \quad (4.5)$$

4.2.2 Conditions aux limites

Les nanotubes sont formés par enroulement de bandes de graphène de longueur infinie mais de largeur finie. Ce sont des composés unidimensionnels[5]¹. La direction de découpage de cette bande dans un plan de graphène varie d'un tubule à l'autre. En fonction du vecteur d'enroulement, la périodicité et la direction de développement infini d'un nanotubule sont données par la condition scalaire suivante[2,4-8].

$$\mathbf{B}_n \cdot \mathbf{k} = 2\pi m \quad (4.6)$$

avec

$\mathbf{B}_n$: vecteur du réseau direct

$\mathbf{k}$: vecteur du réseau réciproque

m : est un entier représentant le nombre de cellules unitaires[6,8,9]

L'inverse de $\mathbf{k}$ divisé par 2π détermine la périodicité des nanotubes le long de leur direction de développement infini. La relation (4.6) doit être écrite, pour chaque type de tubule, selon la direction perpendiculaire à l'axe du tubule[2,4-8], les états permis par cette condition de périodicité sont des lignes parallèles séparées par un intervalle de $\frac{2\pi}{\|\mathbf{B}_n\|}$, avec $\mathbf{B}_n = n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2$.

¹Expérimentalement, les nanotubes ont une largeur de quelques Å et une longueur de l'ordre de μm

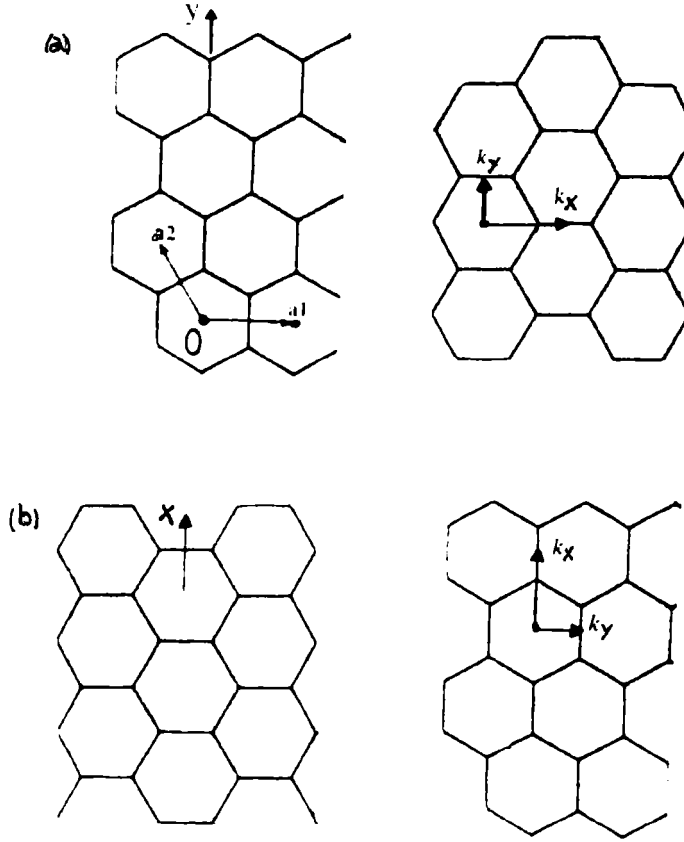


Figure 4.1: Réseau direct et réseau réciproque correspondant

- a/ Les tubules zig-zag
- b/ Les tubules armchairs

Cas d'un nanotube en "zig-zag"

Sur la figure (4.1), l'axe des X est perpendiculaire à l'axe du tube. La relation de périodicité est vérifiée selon l'axe des X. Le vecteur du réseau direct s'écrit en prenant $n_2 = 0$: $\mathbf{B}_n = n_1 \mathbf{a}_1$.

Soit

$$\begin{aligned}
 n_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_x \mathbf{k}_x &= n_1 k_x \|\mathbf{a}_1\| \|\mathbf{k}_x\| \cos 0^\circ \\
 &= n_1 k_x a \frac{2\pi}{a} \\
 &= 2\pi n_1 k_x
 \end{aligned}$$

avec $\|\mathbf{k}_x\| = \frac{2\pi}{a}$.

Il s'en suit: $n_1 \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_x \mathbf{k}_x = 2\pi n_1 k_x$
où $n_1 k_x$ est un entier.

Par identification avec la formule(4.6), nous obtenons: $k_x = \frac{m}{n_1}$ où $m = 1, \dots, n_1$.

avec ; $-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < k_y a < \frac{\pi}{\sqrt{3}}$

La longueur du vecteur B_n dans ce cas est $n_1 a$, et les états permis par la condition de périodicité sont représentés dans la zone de Brillouin par n_1 lignes parallèles séparées par un intervalle égal à $\frac{2\pi}{n_1 a}$. (voir Fig 4.2)

Donc:

$$k_x^m = \frac{m}{n_1} \frac{2\pi}{a} \quad (4.7)$$

Cas d'un nanotube armchair

Dans ce cas, l'axe des Y est perpendiculaire à l'axe du tubule. Et la direction de périodicité est l'axe des Y. Le vecteur du réseau direct s'écrit en prenant $n_1 = n_2$; $B_n = n_2(a_1 - a_2)$.

Soit

$$\begin{aligned} n_2(a_1 - a_2) \cdot k_y k_y &= n_2 k_y \|a_1 - a_2\| \|k_y\| \cos 0^\circ \\ &= n_2 k_y a \sqrt{3} \frac{2\pi}{a \sqrt{3}} \\ &= 2\pi n_2 k_y \end{aligned}$$

$$\text{avec } \|k_y\| = \frac{2\pi}{a \sqrt{3}}.$$

$$\text{Alors } n_2(a_1 - a_2) \cdot k_y k_y = 2\pi n_2 k_y$$

où $n_2 k_y$ est un entier.

Par identification avec la formule (4.6), nous obtenons: $k_y = \frac{m}{n_2}$; où $m = 1, 2, \dots, n_2$.

avec $-\pi < k_x a < \pi$

La longueur du vecteur B_n dans ce cas est $n_2 a \sqrt{3}$; les états permis par la condition de périodicité sont représentés par n_2 lignes parallèles séparées par un intervalle de $\frac{2\pi}{n_2 a \sqrt{3}}$. (voir Fig 4.2)

Donc:

$$k_y^m = \frac{m}{n_2} \frac{2\pi}{a \sqrt{3}} \quad (4.8)$$

Remarque: la direction qui passe par le coin K de la zone de Brillouin (2D) est toujours permise quel que soit le rayon du tubule(voir Fig 4.2). Nous en déduisons avant tout calcul que le gap doit être sensiblement nul pour ce type de tubules.

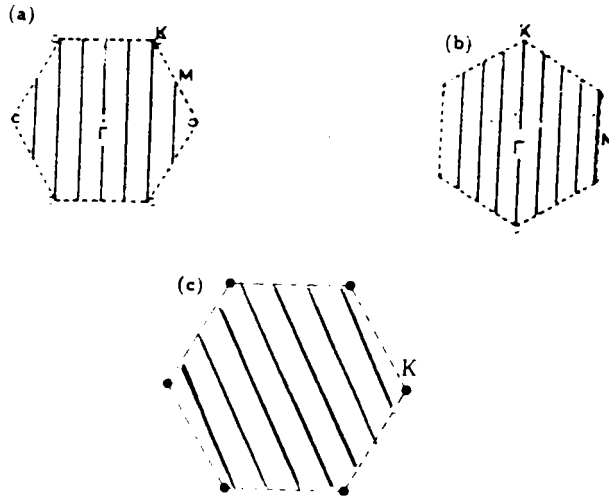


Figure 4.2: La première zone de Brillouin (2D) en ligne pointillé et les vecteurs d'onde permis en ligne continue

- a/ Un exemple du tubule (6,0)
- b/ Un exemple du tubule (4,4)
- c/ Un exemple du tubule (4,3)

Cas d'un nanotubule chiral

La même discussion est valable dans le cas des tubules chiraux. Nous développons la condition aux limites selon une direction perpendiculaire à l'axe du tubule, autrement dit, le vecteur $\mathbf{k}$ doit être parallèle au vecteur $\mathbf{B}_n$.

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_n \cdot \mathbf{k} &= \|\mathbf{B}_n\| \|\mathbf{k}\| \cos 0^\circ \\ \text{Soit:} \quad &= \|\mathbf{B}_n\| \|\mathbf{k}\| \\ &= 2\pi m \end{aligned}$$

Donc:

$$\|\mathbf{k}\| = \frac{2\pi}{\|\mathbf{B}_n\|} m \quad (4.9)$$

Les états permis sont représentés par des lignes parallèles séparées par un intervalle de $\frac{2\pi}{\|\mathbf{B}_n\|}$, avec $\mathbf{B}_n = n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2$ (voir Fig 4.2).

Remarque: pour les trois types de tubules, les états permis dans la zone de Brillouin (2D) sont représentés par des lignes parallèles (1D) séparées par un intervalle de $\frac{2\pi}{\|\mathbf{B}_n\|}$. Ces lignes parallèles prouvent l'unidimensionalité de ces nouvelles structures que sont les tubules.

4.2.3 Application

En introduisant des conditions aux limites, nous limitons le nombre de vecteurs permis. En tenant compte de cette restriction dans les éléments de matrice du déterminant séculaire nous réduisons la dimensionalité du système de (2D) à (1D).

Un calcul des énergies aux points de haute symétrie par la résolution analytique du déterminant séculaire $[2 \times 2]$ nous permet d'avoir une première idée sur le comportement de la structure électronique des nanotubes.

Le déterminant séculaire $[2 \times 2]$, s'écrit en s'arrêtant aux premiers proches voisins:

$$\begin{vmatrix} H_{TAA} - E_T \xi_{AA} & H_{TAB} - E_T \xi_{AB} \\ H_{TAB}^* - E_T \xi_{AB}^* & H_{TBB} - E_T \xi_{BB} \end{vmatrix} = 0 \quad (4.10)$$

avec

$$H_{TAA} = H_{AA} + W_{AA} = E_0 - \Delta_A$$

$$H_{TAB} = H_{AB} + W_{AB} = -\gamma_0 F_2(k) + E_0 S_{AB} F_2(\mathbf{k}) + W_{AB} G(\mathbf{k})$$

où $G(\mathbf{k})$ représente le facteur de structure associé à la déformation de la liaison AB_i . Rappelons que W_{AA} est nul.

La résolution de ce déterminant séculaire donne:

$$(E_0 - \Delta_A - E_T)^2 = \{F_2(k)([E_0 S_{AB} - \gamma_0] - E_T S_{AB}) + W_{AB} G(\mathbf{k})\} \times \{F_2^*(k)([E_0 S_{AB} - \gamma_0] - E_T S_{AB}) + W_{AB} G^*(\mathbf{k})\} \quad (4.11)$$

Dans le graphène, l'origine des énergies est prise au coin K de la zone de Brillouin, et en ce point (niveau de Fermi) le gap calculé est presque nul. Par hypothèse de la transformation conforme, nous supposons que le passage aux tubules est effectué par la déformation d'un plan de graphène. Cette déformation est faible, cependant elle peut perturber le système particulièrement pour les niveaux des propriétés électroniques. Cette perturbation sépare les bandes de conduction et de valence (ouverture entre les bandes occupées et les bandes non occupées), et donne lieu à un écart énergétique ou un gap au voisinage du coin K. Ceci dit, le gap, ou cette ouverture de bandes, ne peut être que proche de K, et par conséquent le gap devra être calculé au point K^m le plus proche de K[10] à condition que K^m appartienne à une direction permise par la condition de Born von Karman. Les bandes d'énergies des tubules sont tracées donc selon une direction permise et qui contient le point K^m le plus proche de K pour pouvoir évaluer le bon gap du système.

4.2.4 Discussion et prévision

Soit un vecteur chirale de réseau direct: $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2$;

où $\mathbf{a}_1$ et $\mathbf{a}_2$ sont des vecteurs de base du réseau direct.

Soit un vecteur de réseau réciproque: $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2$;
où $\mathbf{b}_1$ et $\mathbf{b}_2$ sont des vecteurs de base du réseau réciproque.

La condition aux limites de Born von Karman s'écrit d'une part:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$$

et d'autre part:

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} &= (n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2) \cdot (k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2) \\ &= n_1 k_1 \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1 - n_2 k_2 \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2 \\ &= 2\pi(n_1 k_1 - n_2 k_2) \end{aligned}$$

Par identification nous obtenons:

$$n_1 k_1 - n_2 k_2 = m \quad (4.12)$$

Au coin K de la zone de Brillouin, le facteur de structure $F_2(\mathbf{k})$ associé aux premiers proches voisins est nul. Et la loi de dispersion énergétique en ce point s'écrit alors:

$$E_T(\mathbf{k}) = E_0 - \Delta_A \pm W_{ABi} G(\mathbf{k}) \quad (4.13)$$

Donc, si le point K appartient à la direction permise par les conditions aux limites, alors seule la valeur numérique de l'élément de matrice correspondant à l'intégrale de potentiel de déformation à deux centres détermine la valeur du gap. Et comme la valeur de cette intégrale est faible, le gap doit être faible et tend vers zéro quand la valeur de cette intégrale tend vers zéro. Autrement dit, le gap est d'autant plus faible que le rayon des tubules est plus grand.

Ailleurs, la valeur de cette intégrale reste toujours faible, mais le facteur de structure $F_2(\mathbf{k})$ n'est plus nul. Ainsi, la valeur du gap augmente.

Les coordonnées du point K sont: $k_1 = 1/3$ et $k_2 = 1/3$, et la formule (4.12) s'écrit en ce point:

$$n_1 - n_2 = 3m \quad (4.14)$$

où m est un entier.

Nous concluons donc que, si $(n_1 - n_2)$ est un multiple de 3, le gap est faible (pratiquement nul) et le système tubulaire est un semi-conducteur à gap faible. voire métallique. Et si $(n_1 - n_2)$ est un non-multiple de 3, alors le gap prend une valeur moyenne et le système tubulaire est un semi-conducteur à gap moyen.

4.3 Calculs et résultats

4.3.1 Approximation σ - π

Afin de justifier l'approximation σ - π , nous procédons à un calcul similaire à celui utilisé pour le graphène. Sous la condition de Hückel[1] c-à-d sans prendre en compte les recouvrements entre orbitales, nous vérifions dans le cas des z-tubules que l'interpénétration des bandes π avec les bandes σ est toujours faible. Le déterminant séculaire $[8 \times 8]$ ainsi résolu numériquement permet de tracer les bandes d'énergies (σ et π) entre les points de haute symétrie K et Γ .

La figure (4.3) montre bien que les bandes σ et les bandes π interagissent plus dans le cas des z-tubules que dans le cas du graphène, mais cette interaction reste toujours faible.

Nous présentons dans la figure (4.4) et dans la figure (4.5), une série de courbes représentant les lois de dispersion énergétique pour les z-tubules $(n_1, 0)$ avec $n_1 = 7, 8, 10, 11, 13$ et 14 et une série avec $n_1 = 6, 9, 12$ et 15 .

Nous remarquons, qu'au voisinage de K (le coin de la zone de Brillouin à deux dimensions), c-à-d au point K^m le plus proche de K appartenant à une direction permise, que les bandes d'énergies liantes π et antiliantes π^* ne se touchent plus et donnent lieu à un écart énergétique représentant le gap du système (1D). Pour les z-tubules $(n_1, 0)$ avec $n_1 = 7, 8, 10, 11, 13$ et 14 c-à-d ceux qui ne vérifient pas la condition $(n_1 - n_2) = 3m$, nous avons trouvé des gaps moyens, et pour les z-tubules $(n_1 = 6, 9, 12, \text{ et } 15)$ vérifiant la condition $(n_1 - n_2) = 3m$, des gaps faibles. Les valeurs de ces gaps diminuent quand n_1 augmente, ceci dit, les gaps décroissent quand les rayons des tubules croissent.

La figure (4.6) présente l'évolution des gaps en fonction de n_1 (ou du nombre d'atomes appartenant au contour des tubules). Nous trouvons sensiblement les mêmes résultats que N. Hamada[8].

Donc, la condition de Hückel utilisée nous a permis de donner une vraie image de la structure électronique des z-tubules, et de vérifier également l'approximation σ - π .

En raison de la grande différence entre les énergies de site des états s et p, et même dans le cas du C_{60} , composé fullerénique présentant la plus grande courbure (et donc le plus grand écart à la conformation plane), l'incertitude sur l'énergie résultant de la non prise en compte du couplage sp a été calculée par E. Sandré et al[3] et elle ne dépasse pas les trois pour-cent. Donc, les équations énergétiques limitées aux seules orbitales p pointant perpendiculairement à la surface des nanotubes permettent une description fiable de la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi.

Par la suite, pour différents types de nanotubes, nous entamerons une étude de la structure électronique limitée seulement aux électrons π . Et afin de donner des résultats aussi justes que possible, nous prendrons également en compte les recouvrements entre les orbitales atomiques.

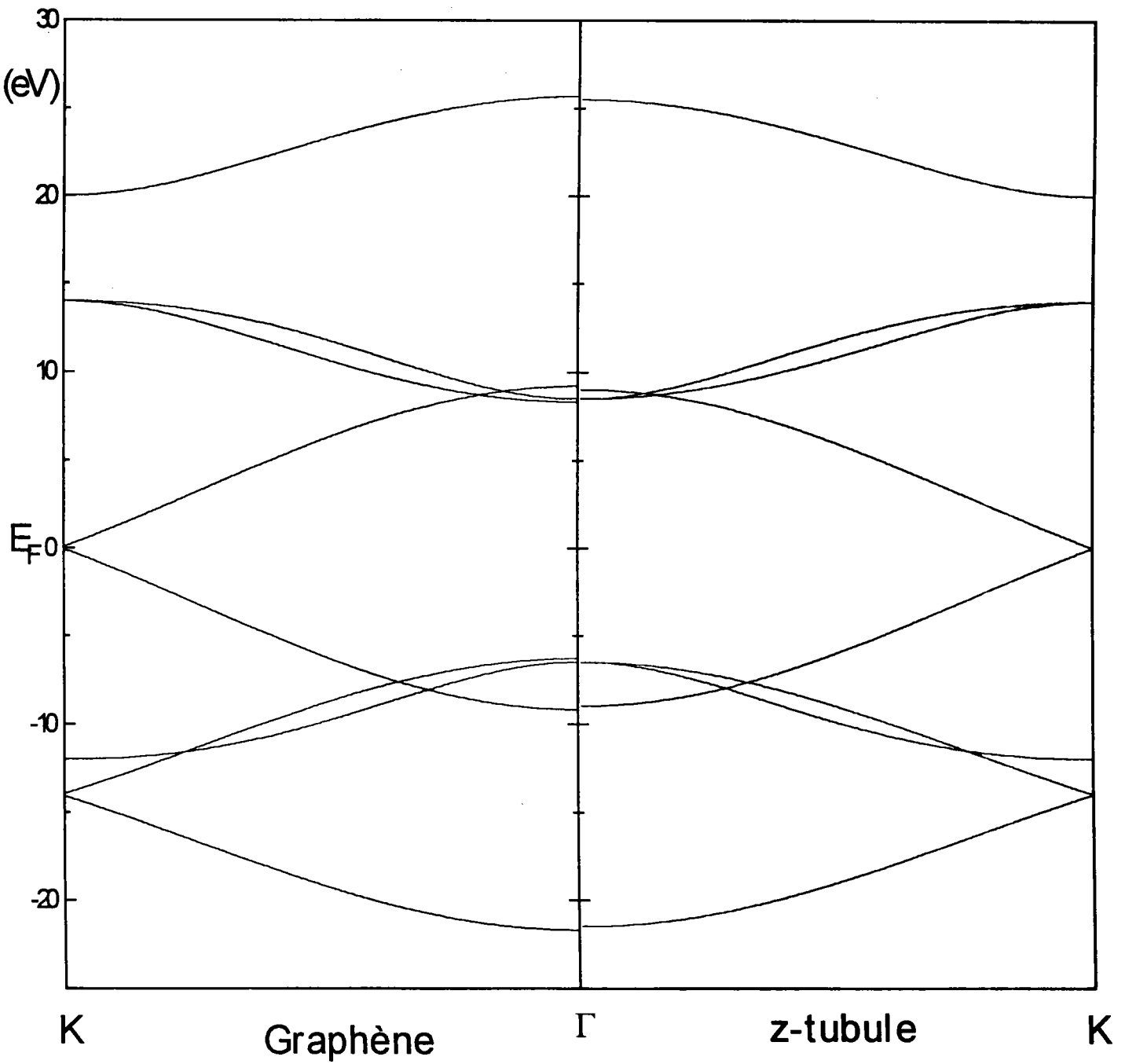


Figure 4.3: L'effet du mélange des bandes d'énergies (σ et π)

- a/ Le cas du graphène
- b/ Le cas du tubule zig-zag

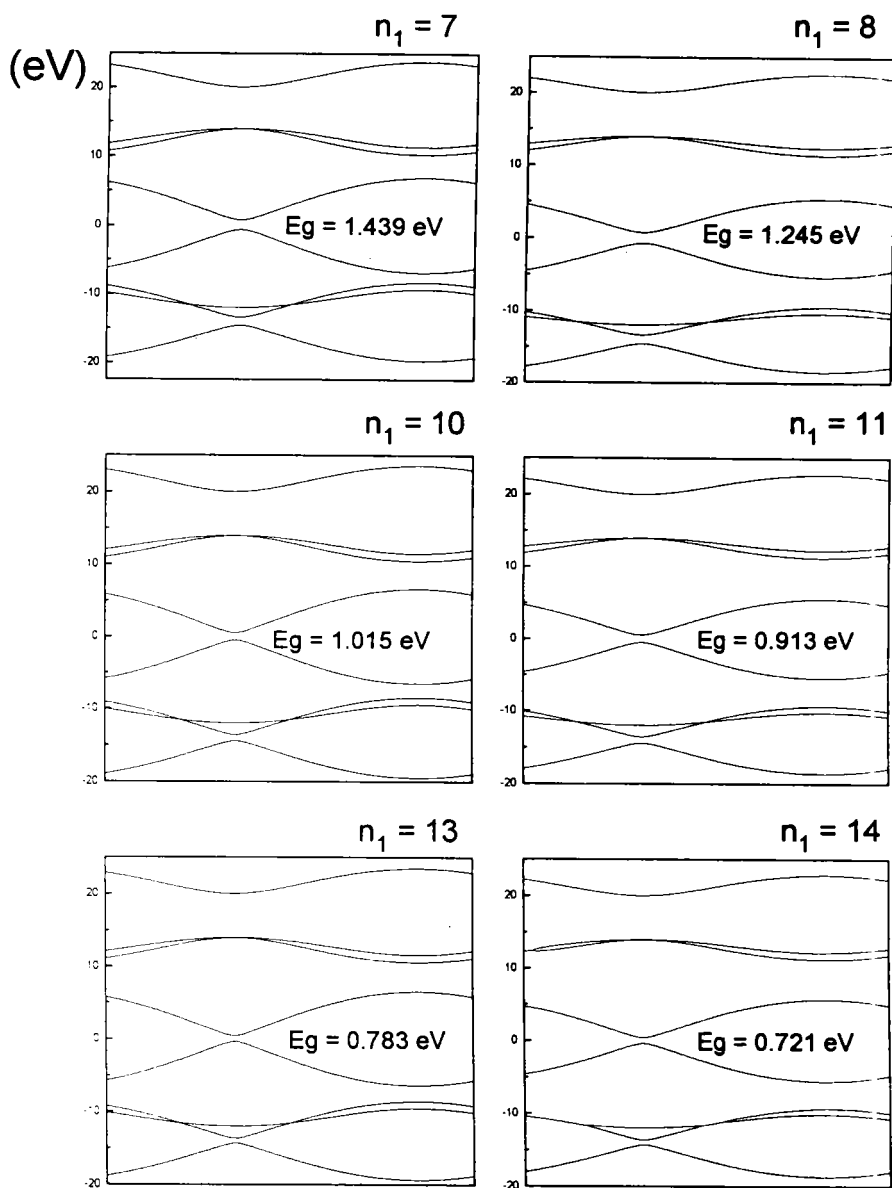


Figure 4.4: La loi de dispersion énergétique des z-tubules (7,0), (8,0), (10,0), (11,0), (13,0) et (14,0)

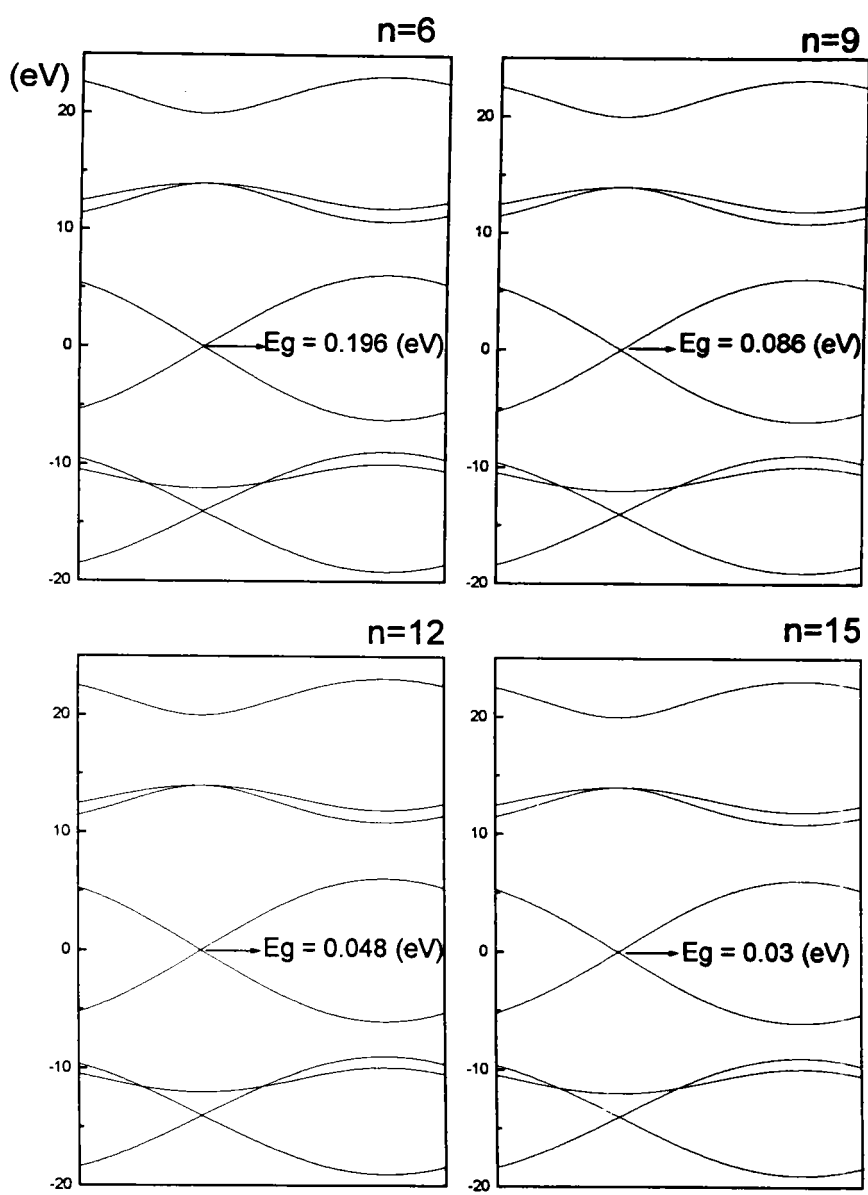


Figure 4.5: La loi de dispersion énergétique des z-tubules (6,0), (9,0), (12,0) et (15,0)

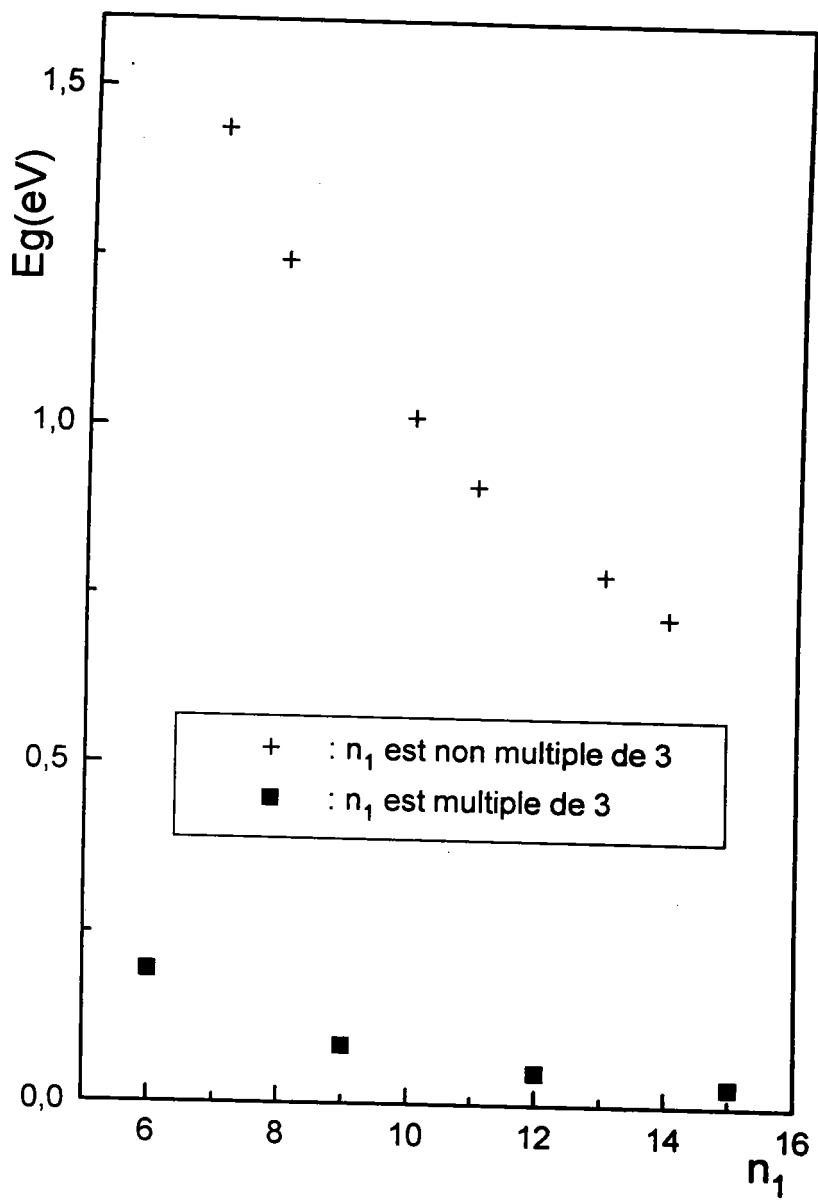


Figure 4.6: L'évolution des gaps en fonction de n_1

4.3.2 Cas d'un nanotube en "zig-zag"

Introduisons dans la formule (4.11), définissant la loi de dispersion énergétique. la direction k_x^m permise par les conditions aux limites. Traçons les courbes représentant la fonction $E_{\pm}^m(k)$ selon la direction du vecteur du réseau réciproque k_y . Le nombre de variables de la fonction $E_{\pm}^m(k)$ est réduit de deux à un. L'entier m pouvant prendre toutes les valeurs de 1 à n_1 ; la fonction $E_{\pm}^m(k)$ peut être tracée pour n_1 valeurs de m . Mais le point K^m où nous calculons le gap du système. c-à-d le plus proche du coin K de la zone de Brillouin, est défini par une seule valeur de m . Nous nous intéressons donc particulièrement à la direction permise contenant K^m .

L'étude de la fonction $E_{\pm}^m(k)$ nous a permis de tracer la loi de dispersion énergétique correspondant aux z-tubules dans la direction permise. Deux séries de courbes Fig (4.7) et Fig (4.8) présentent respectivement les lois de dispersion énergétique $E_{\pm}^m(k)$ pour les z-tubules $(n_1, 0)$ où $n_1 = 7, 8, 10, 11, 13$ et 14 et pour les z-tubules $(n_1, 0)$ où $n_1 = 6, 9, 12$ et 15. La table (4.1) rassemble les valeurs de n_1 , de m , des directions permises k_x^m et des énergies de gap correspondant à chacun de ces z-tubules.

La loi de dispersion énergétique, tracée selon la direction du vecteur du réseau réciproque k_y , présente une périodicité suivant cette direction de période $T = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$. Les bandes de conduction et de valence ne se touchent plus et présentent un écart énergétique (c-à-d un gap). Ces gaps ont été mesurés au point K^m défini dans le repère (k_x, k_y) par:

$$\Gamma K^m = \frac{m}{n} k_x + k_y \quad (4.15)$$

Le rapport $\frac{m}{n}$ prend la valeur $\frac{1}{3}$ quand K^m coïncide avec K.

La même situation se reproduit aux points $K^m + \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$, $K^m + 2\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$, $K^m + 3$

$\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$,

Nous remarquons que même pour les z-tubules $(n_1=3m, 0)$; où K^m coïncide exactement avec K, le gap prend une valeur faible alors qu'il était nul pour le graphène au même point. La haute symétrie du réseau du graphène permet la dégénérescence des bandes occupées et des bandes vides (de conduction et de valence) au point K, alors que la perturbation (la déformation) exercée sur le système casse cette symétrie et crée un gap au niveau de ce point. L'importance de la déformation apparaît plus nettement dans ce genre de tubules.

Table 4.1: Valeurs de n_1 , de m , de K_x^m et des gaps correspondants

n_1	m	k_x^m	$E_g(eV)$
6	2	$\frac{2}{6} \frac{2\pi}{a}$	0.196
7	2	$\frac{2}{7} \frac{2\pi}{a}$	0.765
8	3	$\frac{3}{8} \frac{2\pi}{a}$	0.602
9	3	$\frac{3}{9} \frac{2\pi}{a}$	0.086
10	3	$\frac{3}{10} \frac{2\pi}{a}$	0.533
11	4	$\frac{4}{11} \frac{2\pi}{a}$	0.450
12	4	$\frac{4}{12} \frac{2\pi}{a}$	0.048
13	4	$\frac{4}{13} \frac{2\pi}{a}$	0.408
14	5	$\frac{5}{14} \frac{2\pi}{a}$	0.358
15	5	$\frac{5}{15} \frac{2\pi}{a}$	0.030

Conclusion

Pour les z-tubules $(n_1, 0)$ avec $n_1 = 6, 9, 12$ et 15 ; c-à-d n_1 multiple de 3, la direction permise par les conditions aux limites $k_x^m = \frac{1}{3} \frac{2\pi}{a}$ passe obligatoirement par le coin K de la zone de Brillouin (2D). Ces systèmes présentent des gaps de plus en plus faibles lorsque n_1 augmente. Ce sont des semi conducteurs à gaps faibles, voire des tubules métalliques.

Pour les z-tubules $(n_1, 0)$ avec $n_1 = 7, 8, 10, 11, 13$ et 14 ; c-à-d n_1 non multiple de 3, la direction permise par les conditions aux limites ne passe jamais par le coin K de la zone de Brillouin (2D). Ces systèmes présentent des gaps moyens qui décroissent quand n_1 augmente. Ce sont des semi conducteurs à gaps moyens.

Le rayon du z-tubule de la forme: $R = \frac{n_1 a}{2\pi}$, croît avec n_1 . Donc, les z-tubules sont des semi conducteurs à gaps faibles où moyens. Ces gaps évoluent en $1/R$ pour les z-tubules n_1 est non multiple de trois, et en $1/R^2$ pour les Z-tubules avec n_1 multiple de trois (voir figure 4.9).

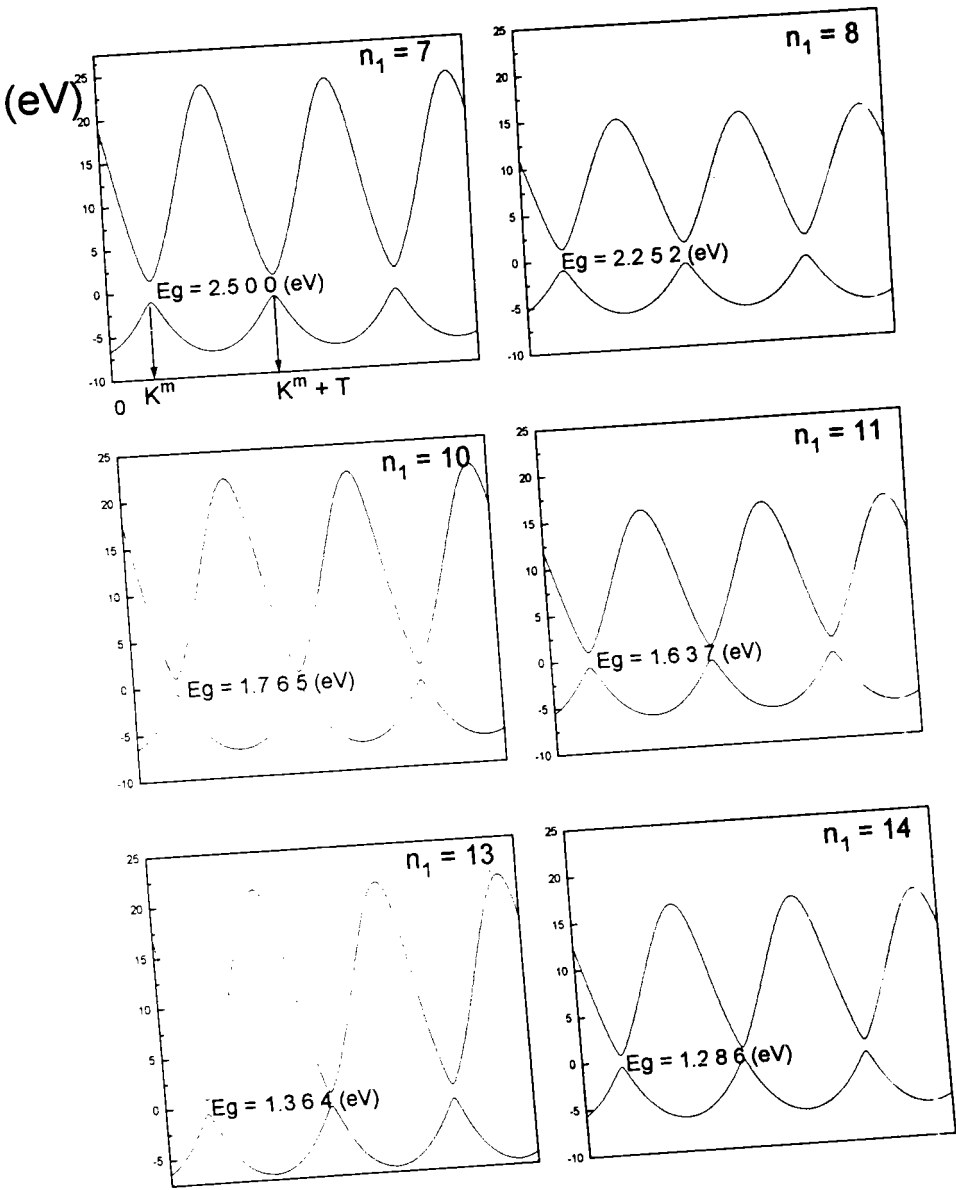


Figure 4.7: La loi de dispersion énergétique des z-tubules (7,0), (8,0), (10,0), (11,0), (13,0) et (14,0)

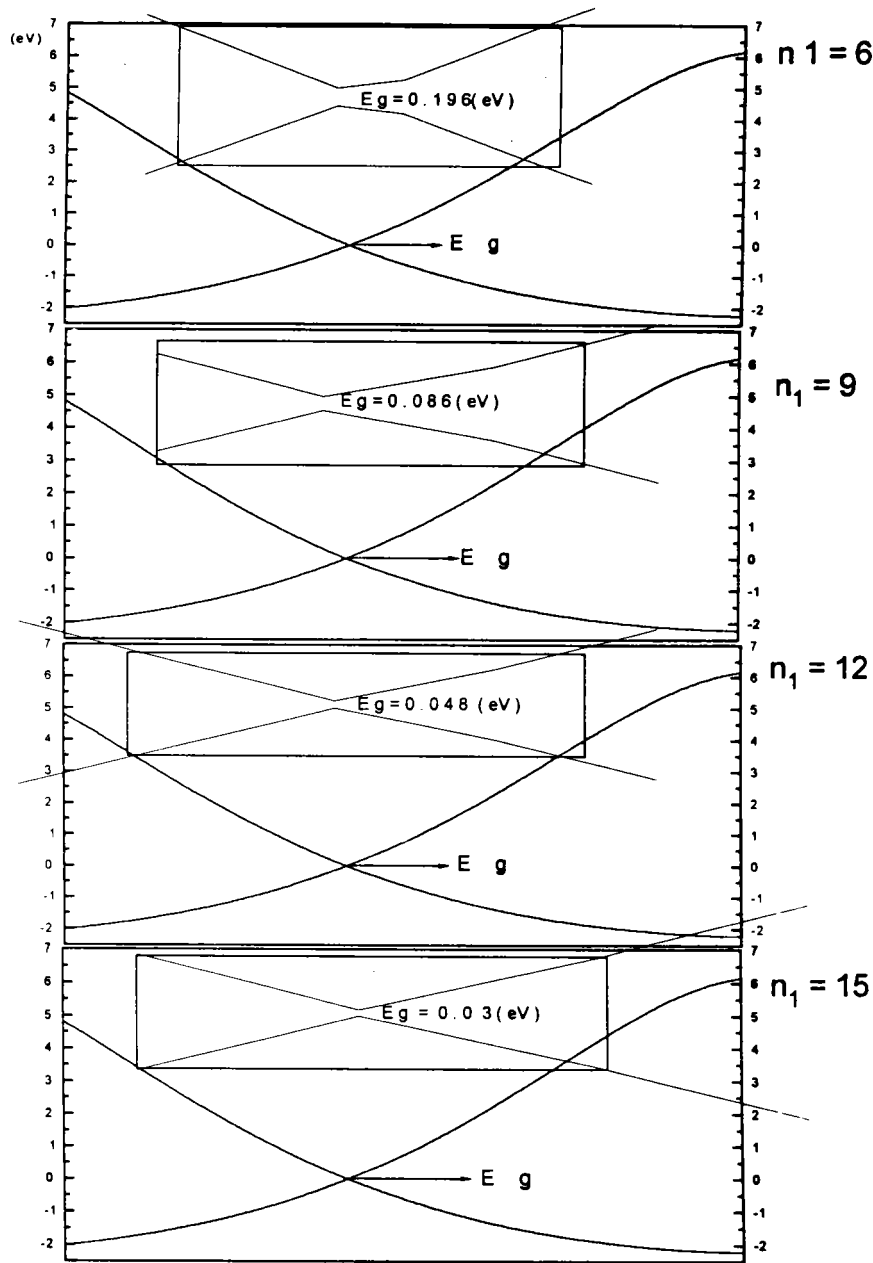


Figure 4.8: La loi de dispersion énergétique des z-tubules (6,0), (9,0), (12,0) et (15,0)

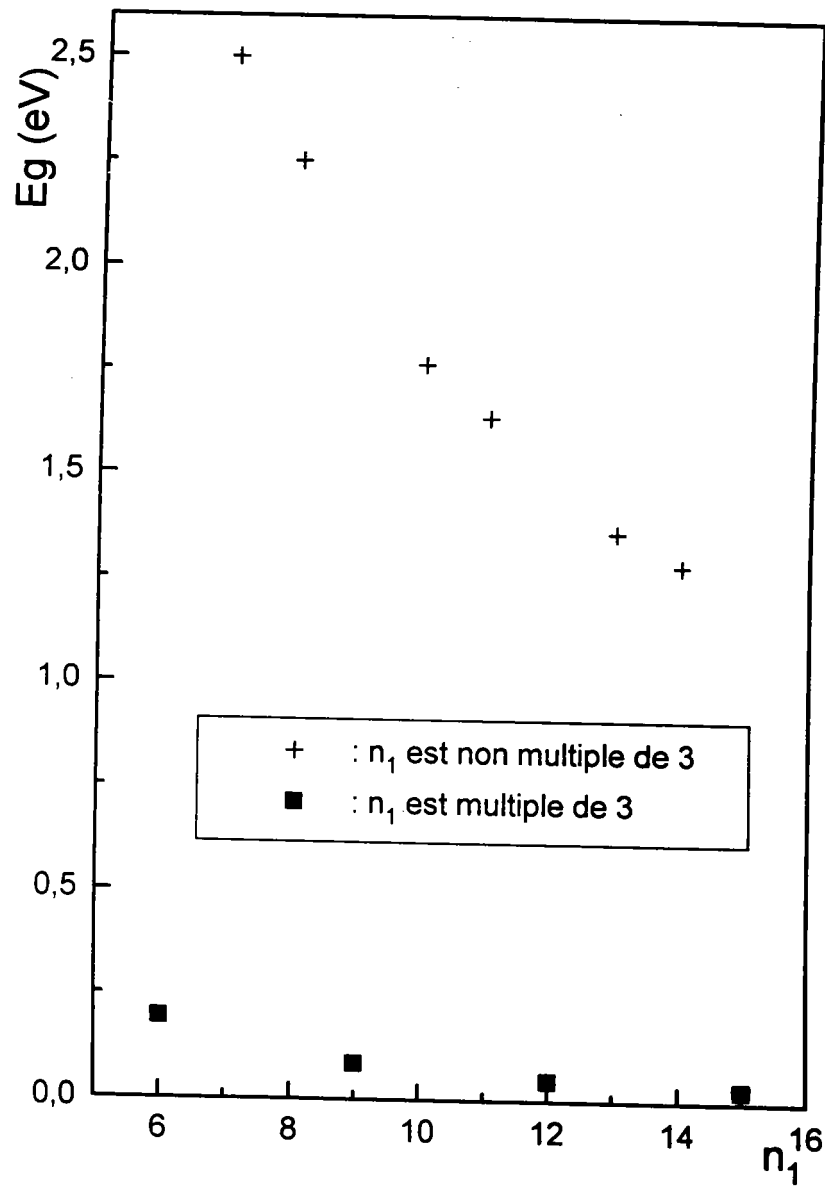


Figure 4.9: L'évolution des gaps en fonction de n_1

4.3.3 Cas d'un nanotube armchair

Dans ce cas, la direction k_y^m permise par les conditions aux limites passe obligatoirement par le coin K de la zone de Brillouin (2D) pour $m = n_2$. C'est donc la fonction $E_{\pm}^{m=n_2}(k)$ qui doit être prise en compte pour évaluer les gaps de ces systèmes. Au coin K de la zone de Brillouin (2D), le facteur de structure $F_2(k)$ étant nul, les gaps prennent deux fois la valeur de l'élément de matrice correspondant à l'intégrale du potentiel de déformation. Mais, en traçant la fonction $E_{\pm}^{m=n_2}(k)$ dans la direction k_x du réseau réciproque, nous remarquons que les bandes de conduction et de valence se touchent en un point K^m proche de K[8]. Par conséquent, le gap est pratiquement nul pour ces systèmes. Ce point K^m est défini dans le repère (k_x, k_y) par:

$$\Gamma K^m = \frac{m}{3 + \varepsilon} k_x + k_y \quad (4.16)$$

avec ε une valeur très petite qui tend vers zéro quand K^m tend vers K.

La situation se reproduit aux points K^m où $m = 1, 5, 7, 11, \dots, i, i + 4, i + 6, \dots$.

La figure (4.10) présente les lois de dispersion énergétiques pour quelques tubules armchair ($n_2 = 5, 10$ et 25). Nous observons un déplacement du point K^m vers K quand n_2 augmente.

Pour expliciter cette remarque, nous avons déterminé les valeurs de K^m des tubules (n_2, n_2) avec n_2 allant de 5 jusqu'à 29. Or le rayon de ces tubules est lié à n_2 par la formule: $R = \frac{n_2 a \sqrt{3}}{2\pi}$, ce qui donne l'évolution de K^m en fonction du rayon R de la figure 4.11. Cette figure montre bien que K^m se rapproche de plus en plus de K lorsque R augmente. K^m coïncide avec K pour une valeur limite de R.

Conclusion

Ces systèmes tubulaires (n_2, n_2) , vérifient tous la condition $n_1 - n_2 = 3m$, et leurs gaps sont pratiquement nuls. Ce sont des systèmes métalliques.

Le point K^m tend vers K quand le rayon de ces tubules augmente, et d'après la figure (4.11), nous remarquons qu'à partir de $R = 15.27 \text{ \AA}$, K^m coïncide avec K. Théoriquement, nous pouvons confirmer que cette valeur du rayon est la limite supérieure des rayons de tubules isolés (single tubules). Au dessus de cette valeur, ces systèmes se comportent comme le graphène du point de vue des propriétés électroniques. Ce rayon limite a été déjà évalué par le modèle de croissance des tubules proposé par Tibbetts[11]; ce modèle indique que les filaments dont les rayons sont inférieurs à $15 \text{ \AA}$ s'accroissent préférentiellement sous la forme

de tubules isolés. En pratique, le plus petit rayon de tubule observé[5] par microscope électronique (scanning electron microscopy: SEM) est de 11Å. Ruoff et al[12] indiquent que les tubules dont le rayon dépasse 11Å commencent à se déformer. Les résultats du calcul théorique que nous avons mené est en très bon accord avec le modèle de Tibbetts d'une part, et avec ce qui était observé d'autre part.

4.3.4 Cas des nanotubes chiraux

De la même façon, après avoir introduit la valeur de la direction permise dans la fonction $E_{\pm}^m(k)$, nous traçons la loi de dispersion énergétique des tubules correspondants. Nous nous contentons ici de montrer le cas des trois tubules (4,3), (9,2) et (10,1) (voir Fig 4.12) déjà étudiés dans des travaux antérieurs[10].

Pour le tubule (10,1) qui vérifie la condition $n_1 - n_2 = 3m$, nous avons trouvé un gap faible de 0.056 eV. Cette valeur vérifie bien l'hypothèse proposée par la condition $n_1 - n_2 = 3m$.

Pour les tubules (4,3) et (9,2) de rayons $R = 2.381\text{Å}$ et $R = 3.972\text{Å}$ et qui ne vérifient pas la condition $n_1 - n_2 = 3m$, nous avons trouvé respectivement des gaps moyens de l'ordre de 2.757 eV et de 1.717 eV.

Le tracé des gaps en fonction du rayon R des tubules montre que ces valeurs de gaps évoluent en $1/R$ [10,13].

4.3.5 Conclusion

En conclusion, nous résumons ce travail par la figure 4.13 où nous schématisons nos valeurs théoriques de gaps (sans et avec recouvrement entre les orbitales atomiques) en fonction des rayons des tubules R . Dans cette figure nous présentons l'évolution des gaps des tubules dont le rayon est compris entre 1.565Å et 15Å.

Les tubules (n_1, n_2) non satisfaisant à la condition $n_1 - n_2 = 3m$ présentent tous des gaps moyens, et leur gap évolue en $1/R$. Ce sont des semi conducteurs à gaps moyens.

Les tubules (n_1, n_2) satisfaisant à la condition $n_1 - n_2 = 3m$ présentent des gaps d'autant plus faibles que leur rayon augmente. Ce sont des semi-conducteurs à gaps faibles.

Les tubules armchairs sont semi-métalliques voire métalliques à gap nul.

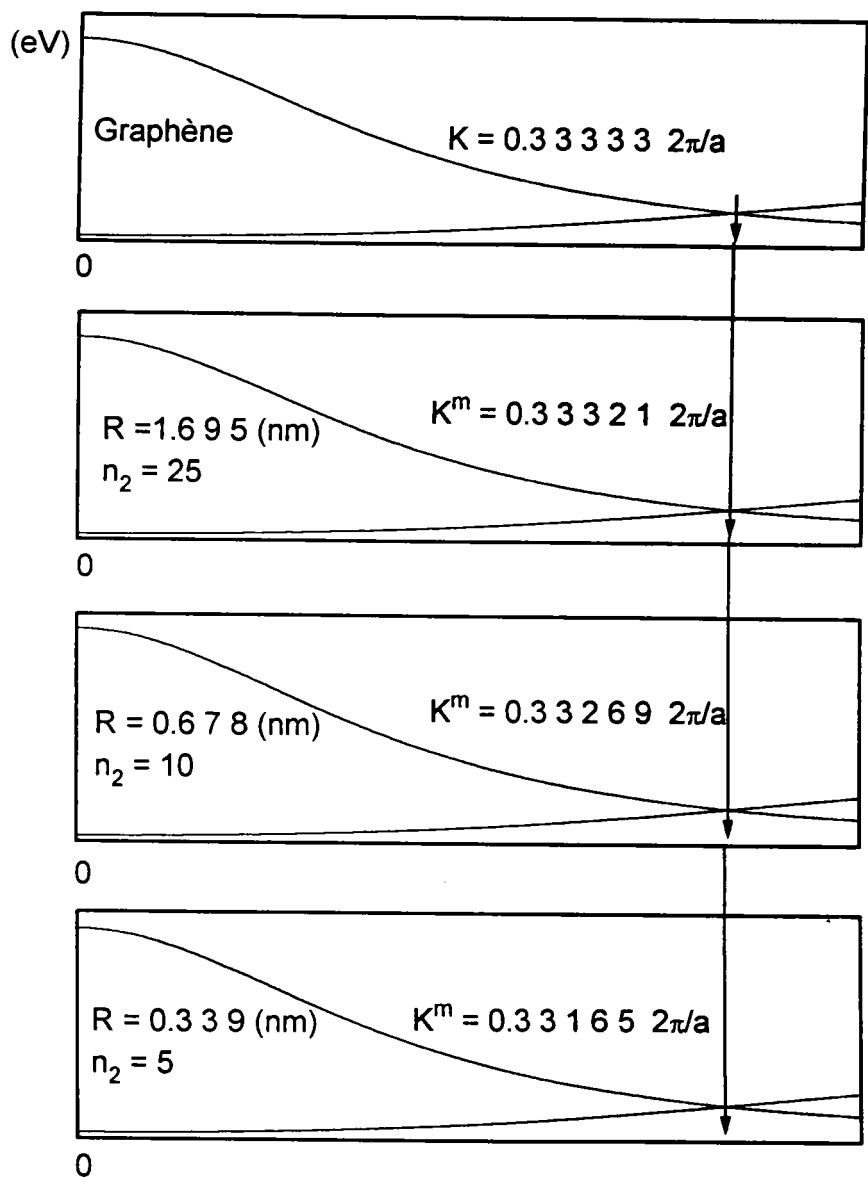


Figure 4.10: La loi de dispersion énergétique des tubules armchair (5,5), (10,10) et (25,25)

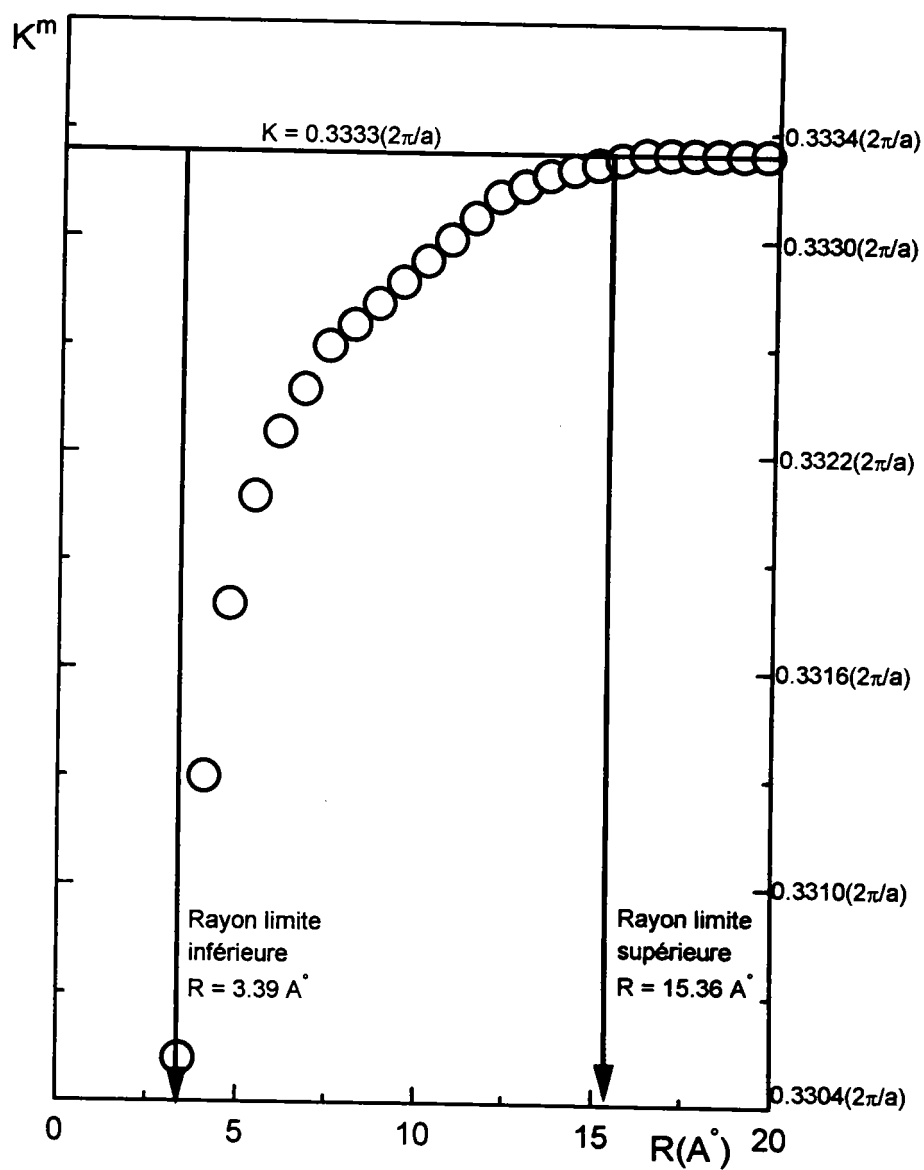


Figure 4.11: L'évolution de K^m en fonction du rayon des tubules

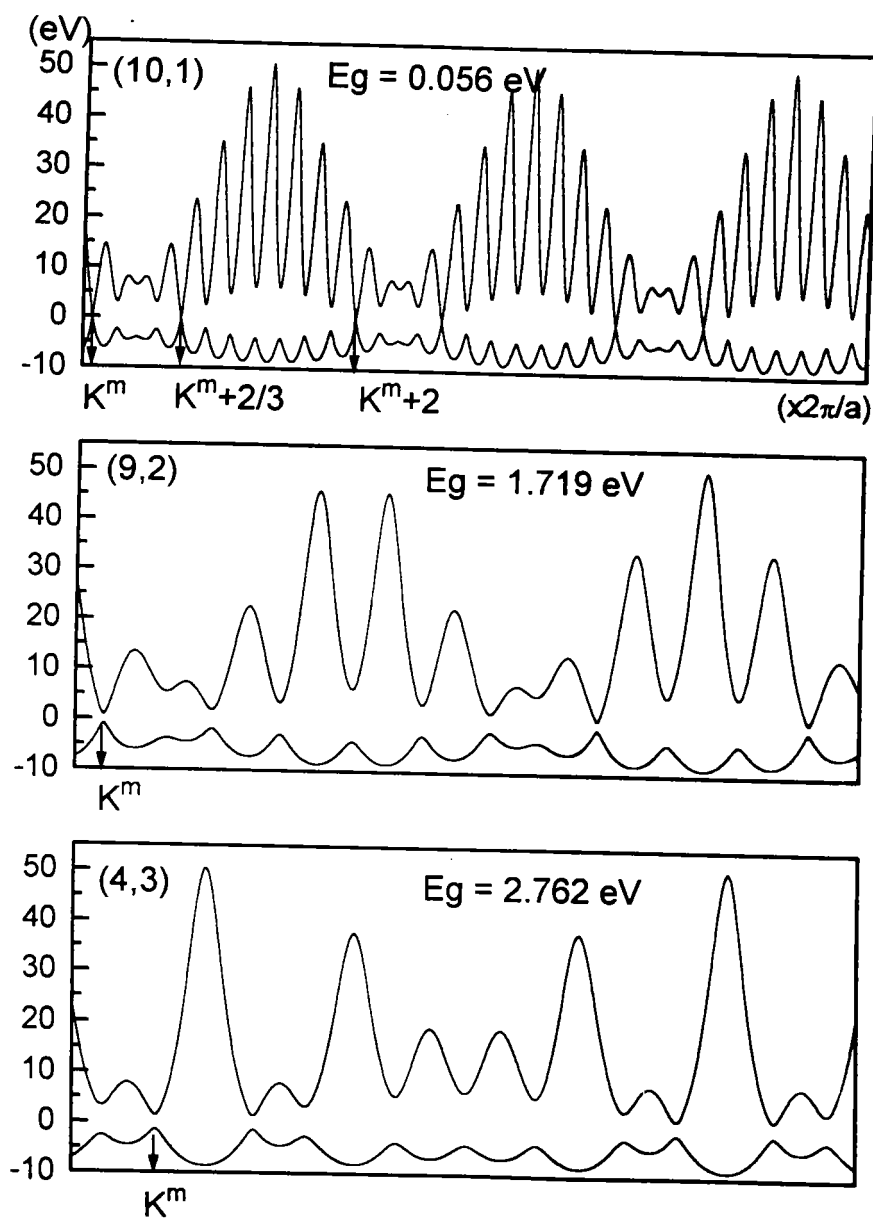


Figure 4.12: La loi de dispersion énergétique des tubules chiraux (4,3), (9,2) et (10,1)

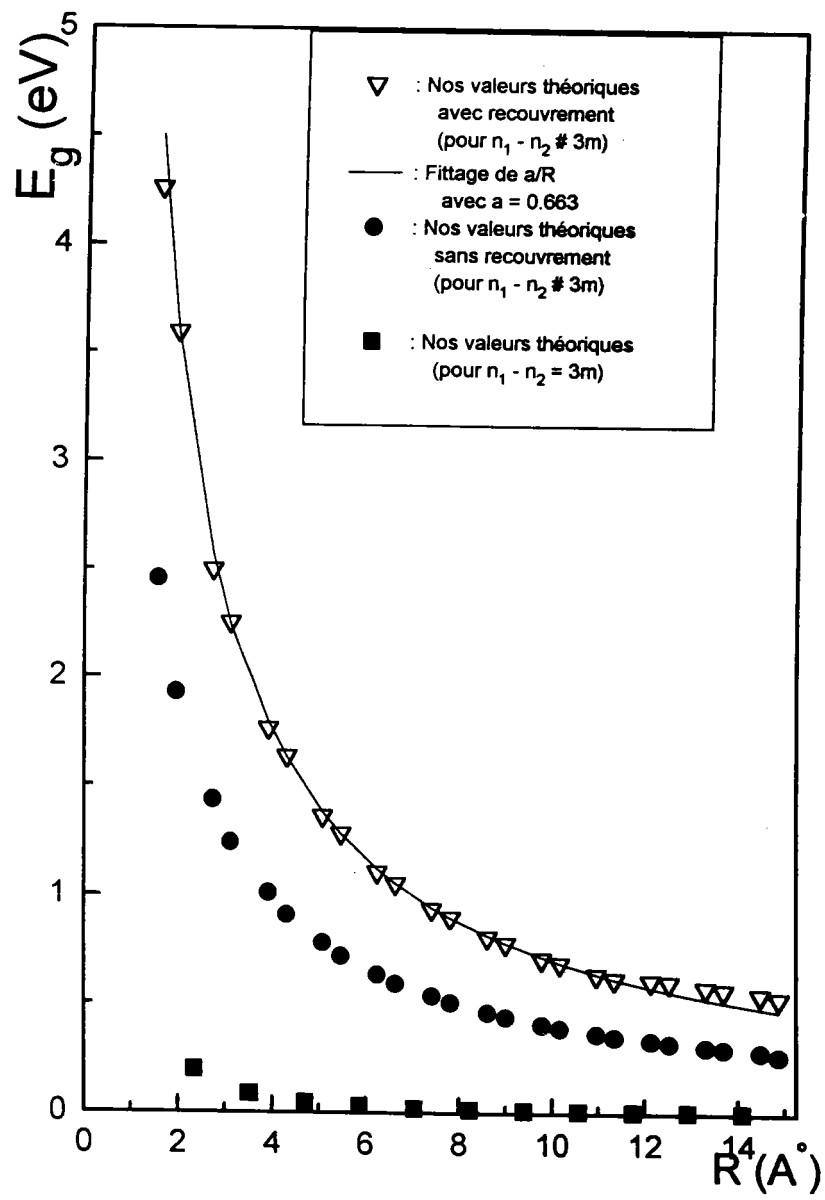


Figure 4.13: L'évolution des gaps en fonction du rayon des tubules

4.4 Résultats expérimentaux et comparaison

L'existence de nanotubes carbonés de petits diamètres (de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie) a été décrite par Iijima[5,14,15] et autres[16,17]. La structure de bandes de ces nanotubes a été étudiée par de nombreux auteurs et ces résultats ont été rassemblés par M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. En résumé, les tubules peuvent être métalliques ou semi conducteurs en fonction de leur diamètre et de leur chiralité.

Les confirmations expérimentales pour tester ces remarquables prédictions théoriques de la structure électronique des nanotubes carbonés sont difficiles à mettre en évidence du fait que ces prédictions théoriques sont liées fortement aux diamètres et aux chiralités des tubules, alors que l'observation par des microscopes électroniques ne peut pas encore mesurer avec précision ces paramètres et surtout la chiralité[18]. Idéalement, les mesures électroniques et optiques sont réalisables actuellement uniquement sur des tubules isolés dont on peut caractériser le diamètre et la chiralité.

En combinant les techniques de la spectroscopie à effet tunnel SCA (Scanning tunneling spectroscopy) et la microscopie à effet tunnel SCM (Scanning tunneling microscopy)[19-22], les auteurs[23] ont pu obtenir des mesures concernant la structure électronique de nanotubes isolés.

Nous nous intéressons ici aux valeurs des gaps des nanotubes semi-conducteurs mesurés grâce aux techniques SCA et SCM par Olk et al[23]. Les valeurs proposées par ces auteurs sont illustrées dans la figure 4.14 en fonction de l'inverse des diamètres des tubules. Les gaps correspondants varient linéairement en fonction de l'inverse des diamètres comme le prédit la théorie[4,24].

Dans la figure 4.14, nous présentons quatre courbes d'évolution de gaps en fonction de l'inverse du diamètre; les valeurs des gaps représentées sur cette courbe sont obtenues:

- expérimentalement par Olk et al .
- théoriquement cf les références [4,25] suite à des travaux antérieurs.
- théoriquement par nous [26] en négligeant les recouvrements entre les orbitales.
- théoriquement par nous[27] en tenant compte des recouvrements entre les orbitales.

Les auteurs de la référence [18] remarquant que les valeurs de gaps mesurées expérimentalement sont deux fois plus grandes que celles résultant de travaux théoriques antérieurs, se demandèrent comment expliquer ce phénomène.

Pour répondre à cette question, nous avons comparé nos résultats d'une part aux résultats expérimentaux, d'autre part aux résultats théoriques antérieurs. Nous constatons que les valeurs de gaps données par nos calculs sont proches des valeurs expérimentales mais par contre sont presque le double des valeurs théoriques proposées par ailleurs, alors que les valeurs de gaps calculées sans prendre en compte les recouvrements entre les orbitales sont, à une petite différence près identiques à celles proposées antérieurement. C'est donc la prise en compte des recouvrements entre les orbitales qui fait remonter nos valeurs de gaps vers celles évaluées par l'expérience. En suivant de près la méthode des liaisons fortes utilisée antérieurement, nous avons remarqué que les recouvrements entre les orbitales n'étaient pas pris en compte et qu'il ne s'agissait là que d'une méthode de liaisons fortes simplifiée qui montrait bien que les bandes d'énergies de conduction et de valence associées aux nanotubes ne se touchent plus et présentent des gaps pour les nanotubes, mais elle ne donnait pas les bonnes valeurs des gaps. Cette méthode reste une première approche pour l'étude de la structure électronique des nanotubes.

Par contre, notre méthode des liaisons fortes, tient compte des recouvrements entre les orbitales. Et la validité de cette méthode est bien confortée par le fait que nos valeurs des gaps obtenues sans recouvrements entre les orbitales sont pratiquement les mêmes que celles données antérieurement. Le faible écart entre nos résultats et ceux déjà proposés expérimentalement provient de l'adjonction d'un potentiel de déformation.

La prise en compte des intégrales de recouvrements nécessite de choisir une valeur pour E_0 (énergie fondamentale de Hartree-Fock pour les électrons 2P). Dans notre calcul, nous avons pris la valeur de E_0 proposée pour le graphène par F. Bassani et al[28], $E_0 = -8.975$ eV; cette valeur a été déterminée par une méthode self-consistent.

En général, la méthode de liaisons fortes ne peut être complète que par ajustage de quelques paramètres avec l'expérience. Dans notre cas, l'ajustage de la valeur de E_0 à une valeur supérieure en valeur absolue à -8.975 eV donne des résultats encore meilleurs et qui s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux. Mais nous nous sommes contentés d'utiliser dans notre calcul cette valeur de E_0 puisque l'expérience elle même connaît encore des difficultés pour mesurer avec précision les valeurs de gaps des nanotubes. Cette difficulté est due d'une part au fait que l'on ne peut pas déterminer expérimentalement avec précision la chiralité des nanotubes alors que toutes les prédictions théoriques pour la structure électronique des nanotubes dépendent fortement de la chiralité. et d'autre part on ne peut faire croître un nanotube qu'à l'intérieur d'une matrice constituée par deux familles de métaux, soient les métaux de transition comme Fe, Co, La et Cu ou soient les lanthanides comme Gd, Nd, La et Y[29], et par suite toute observation expérimentale pour la structure électronique ne correspond pas uniquement aux nanotubes.

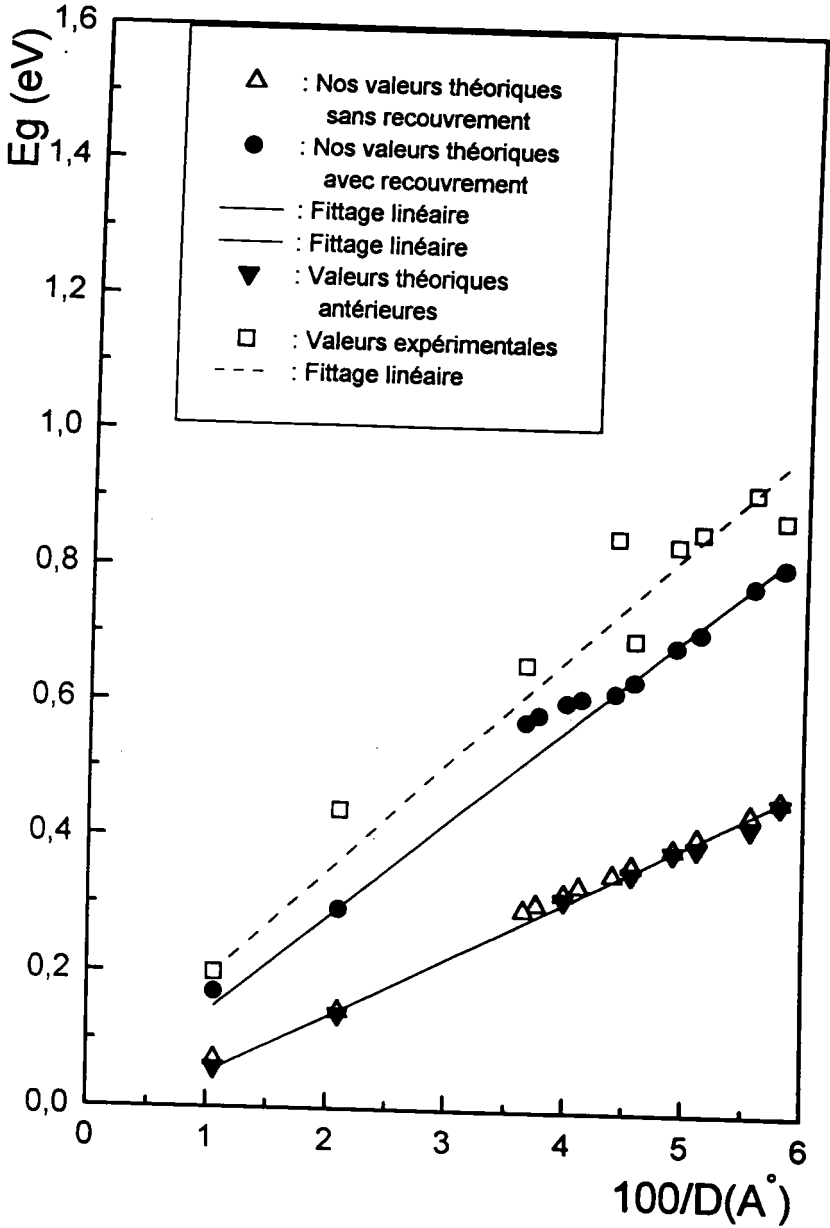


Figure 4.14: La variation linéaire des gaps en fonction de l'inverse du diamètre des tubules

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'étudier la structure électronique des nanotubes isolés de façon très précise. La méthode utilisée, une méthode de liaisons fortes basée sur le modèle de Slonczewski-Weiss enrichie par l'ajout d'un potentiel de déformation à l'Hamiltonien graphitique a donné des résultats très satisfaisants.

Contrairement aux méthodes utilisées antérieurement, nous avons pu prendre en compte les recouvrements entre les orbitales, ce qui nous a donné des résultats proches des résultats expérimentaux.

En résumé, suivant leur rayon et leur chiralité, les z-tubules, les tubules arm-chairs et les tubules chiraux sont des semi conducteurs à gaps moyens ou faibles. voire métalliques. Un nanotube (n_1, n_2) ne peut être en général que :

- un semi conducteur à gap faible si $n_1 - n_2 \neq 3m$
- un semi conducteur à gap faible si $n_1 - n_2 = 3m$
- métallique ou semi métallique si $n_1 - n_2 = 0$ c-à-d un tubule armchair

Nous concluons que le fait de déformer un plan de graphène casse la dégénérescence des bandes de conduction et de valence au point de haute symétrie K et crée un gap pour les systèmes tubulaires. Cet effet a été montré par l'étude de la structure électronique des nanotubes même si on ne prend pas en compte les recouvrements entre les orbitales. Par contre les valeurs des gaps ne seront aussi justes que possible que par prise en compte des recouvrements.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. R. Saito, M. Fujita, G. Dreasselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [2]. Eric et al, communication privée
- [3]. E. Hückel, *Zeit. Physik*, **70**, 204, (1931); *ibid.*, **72**, 310, (1931), *ibid.*, **76**, 628, (1932), *ibid.*, **83**, 632, (1933).
- [4]. C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire *Phys. Rev. B* **47**, 5485 (1993)
- [5]. S. Iijima, *Nature* (London), **354**, 56, (1991)
- [6]. J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1993).
- [7]. J. W. Mintmire, D. H. Robertson, B. I. Dunlap, R. C. Mowrey, D. W. Brenner, and C. T. White, *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials* (Edited by L. Y. Chiang, A. F. Garito, and D. J. Sandman) p. 339. MRS Symposia Proceedings No. 247. Materials Research Society, Pittsburgh (1992).
- [8]. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyamu, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [9]. J. W. Mintmire, D.H. Robertson, and C. T. White, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1835, (1993).
- [10]. J. W. Mintmire and C. T. White, *Carbon*, **33**, 893, (1995).
- [11]. G. G. Tibbetts, *J. Crystal Growth*, **66**, 632, (1983).
- [12]. R. S. Ruoff, J. Tersoff, D. C. Lorrents, S. Subramoney, and B. Chan, *Nature* (London) **364**, 514 (1994)D.
- [13]. H. Ajiki, and T. Ando, *J. Phys. Soc. Japan* **62**, 1255 (1993).
- [14]. S. Iijima and T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature* (London), **356**, 776, (1992).
- [15]. S. Iijima, *Matter. Sci. Eng. B19*, 172 (1993).
- [16]. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* (London), **358**, 220, (1992).
- [17]. T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, and K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 83, (1993).
- [18]. J. P. Issi, L. Langer, J. Hermans, and C. H. Olk, *Carbon*, **33**, 941, (1995).
- [19]. M. Ge, and K. Sattler, *Science*, **260**, 515, (1993).
- [20]. M. G. Gallagher, D. Chen, B. P. Jakobsen, D. Sarid, L. D. Lamb, F. A. Tinker, J. Jiao, D. R. Huffman, S. Seraphin, and D. Zhou, *Surf. Sci. Lett.* **281**, L335 (1993)
- [21]. Z. Zhang, and Ch. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2792 (1993)
- [22]. K. Sattler, *Carbon*, **33**, 915, (1995).
- [23]. C. H. Olk and J. P. Hermans, *J. Matter. Res.* **9**, 259(1994)
- [24]. R. Saito, G. Dreasselhaus, and M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.* **73**, 494 (1993). M. S. Dresselhaus, G. Dreasselhaus, and R. Saito, *Solid State Commun.* **84**, 201 (1992)

- [25]. M. S. Dresselhaus, R. A. Jishi, G. Dreasselhaus, and R. Saito, *Fullerenes* (1994); St. Petersburg, Russia Fullerene Workshop, October (1993)
- [26]. R. Moussaddar, A. Charlier, M. F. Charlier, and R. Heyd, *Carbon*, Pergamon press, Soumise le 30-11-1995
- [27]. R. Moussaddar, A. Charlier, R. Heyd, and M. F. Charlier, *Carbon* '96. Newcastle upon Tyne, U. K., July 7th-12th (1996)
- [28]. F. Bassani, R. S. Knox, and W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **137**, A 1217 (1965).
- [29]. C. H. Kiang, W. A. Goddard, R. Beyers, and D. S. Bethune, *Carbon*, **33**, 903, (1995)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

GENERALE

L'étude du carbone montre que les atomes cristallisent sous deux formes différentes : le graphite et le diamant. Récemment une troisième forme ordonnée des atomes de carbones a été découverte : le fullerène ou C_{60} constitué par 60 atomes de carbone situés sur une sphère formée par 20 hexagones et 12 pentagones. Par la suite, d'autres formes ont été trouvées et notamment les nanotubes carbonés ou tubules de carbone ayant la forme d'un cylindre de diamètre de l'ordre du nanomètre. Il s'agit en fait de l'enroulement d'un plan de graphène sur lui-même de façon à former un cylindre. Ces tubules présentent des propriétés mécaniques et électroniques intéressantes; en effet, suivant son diamètre et son arrangement hélicoïdal, un tubule peut se comporter soit comme un métal, soit comme un semi-conducteur. On a également pu observer, lors de leur production, que les tubules pouvaient être à simple paroi ou à parois multiples, c'est à dire composés d'un seul cylindre ou de plusieurs cylindres emboîtés les uns dans les autres. Certains tubules sont encapsulés à leurs extrémités par un demi-fullerène, d'autres restent ouverts.

Il existe plusieurs manières d'enrouler un plan de graphène, elles se différencient par le choix de l'axe autour duquel s'effectuera l'enroulement. Pour deux axes particuliers les tubules seront dits "zig-zag" ou "armchair", les autres seront des tubules chiraux.

Nous avons cherché à transformer un plan en cylindre à l'aide de transformations mathématiques et notamment de transformations conformes permettant la conservation des angles entre les courbes dans le plan complexe, de manière à pouvoir appliquer cette même transformation au plan de graphène.

Au cours de ce mémoire, nous nous sommes intéressés essentiellement à l'étude de la structure électronique des nanotubules à paroi unique. Nous avons essayé de mettre au point un modèle très simple permettant de calculer les différents gaps de ces nanotubules en fonction de leur diamètre et de leur chiralité.

Après avoir testé un formalisme de liaisons fortes selon le modèle de Slonczewski et Weiss dans un calcul de la structure électronique du graphite, nous avons utilisé la même technique pour étudier la structure électronique des nanotubes en introduisant un potentiel supplémentaire. Ce potentiel de déformation a pour but de corriger l'Hamiltonien graphitique en rendant compte de la perturbation subie par les électrons de la liaison carbone-carbone du plan de graphène lors de l'enroulement.

Nous avons montré que ce formalisme de liaisons fortes à deux centres avec intégrales de potentiel limitées aux premiers voisins permettait une bonne description de la structure électronique des nanotubes. Nous avons de plus montré que la non-prise en compte des contributions des électrons S dans la description des fonctions d'onde permet une description fiable et rapide de la structure électronique des nanotubes au niveau de Fermi.

Nous avons étudié deux sortes des nanotubes: métalliques ou semi conducteurs en fonction de leur mode d'enroulement. Nous avons montré qu'il existe deux types de nanotubes simples (non-chiraux): l'un est métallique, l'autre est semi conducteur. Nous avons étudié également la largeur des bandes interdites des nanotubes chiraux. Deux comportements différents ont pu être mis en évidence: semi conducteur à très faible gap et semi conducteur à gap moyen.

Nous avons donc calculé pour une série des nanotubules à savoir les zig-zag, les armchairs et les chiraux les valeurs des gaps, pour différents rayons. Dans le cas des nanotubules semiconducteurs, ces valeurs des gaps évoluent en $1/R$.

Dans ce travail, nous avons donc cherché d'un point de vue théorique, à partir de la méthode de liaisons fortes basée sur le modèle de Slonczewski et Weiss, la valeur énergétique de la bande interdite des différents genres de nanotubes isolés créée suite à une déformation du plan de graphène. Un terme correctif caractérisant la déformation, le potentiel de déformation, a été introduit. Nos résultats sont proches de ceux donnés par les mesures expérimentales. Ceci témoigne d'une fiabilité de notre méthode théorique.

Nous concluons donc, qu'une déformation mécanique entraîne une modification des propriétés électroniques et mécaniques. Une application de compression mécanique sur les nanotubes, ainsi que les transformations des propriétés électroniques et mécaniques qui en découlent est présentée dans le mémoire de thèse de R. Heyd.

Une extension immédiate de notre travail concerne l'étude de la structure électronique des nanotubes coaxiaux et des multicouches tubulaires. L'intérêt de cette investigation est double. Le premier point est d'explorer l'influence de

la déformation du graphite sur la structure électronique pour toutes les formes tubulaires possibles. Le deuxième point est de préciser l'intérêt de ces nouveaux systèmes par rapport au graphite.

APPENDICES

Appendice 1

LES ELEMENTS DE SYMETRIE DU GRAPHITE

Les matrices carrées d'ordre 3 représentent les éléments de symétrie du graphite.
L'identité E:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La réflexion par rapport au plan graphitique σ_h :

$$\sigma_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

La rotation de $\frac{\pi}{3}$ autour de l'axe z: C_3

$$C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de l'axe z: C_3^2

$$C_3^2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \bullet$$

La rotation de π autour de l'axe joignant deux proches voisins dans le plan:
 C_y

$$C_y = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

L'orthogonalité de C_3 et C_y implique l'existence de deux axes d'ordre 2 perpendiculaires à C_3 . Les trois axes d'ordre 2 forment entre eux des angles de $\frac{\pi}{3}$.

$$C'_y = C_3 C_y = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C''_y = C_3^2 C_y = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

L'existence conjointe de σ_h et des axes C_n perpendiculaires implique l'existence d'axes impropres S_n définis par: $S_n = \sigma_h C_n$. On obtient les rotations impropres d'ordre 3 suivantes:

$$S_3 = \sigma_h C_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$S_3^2 = \sigma_h C_3^2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Les axes d'ordre 2 et σ_h créent des plans de symétrie:

$$\sigma_h C_y = \sigma_d = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_h C'_y = \sigma'_d = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_h C''_y = \sigma''_d = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Il existe d'autres opérations de symétrie telles que:

L'inversion:

$$I = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

S'y ajoutent toutes les opérations de symétrie composées à l'aide d'une opération déjà définie et de l'inversion. Ce qui donne les produits suivants:

$$IC_3 = \sigma_h C_2 C_3 = \sigma_h C_6^5 = S_6^5$$

$$S_6^5 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$IC_3^2 = \sigma_h C_2 C_3^2 = \sigma_h C_6^3 C_6^4 = \sigma_h C_6 = S_6$$

$$S_6 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

On définit aussi:

$$IC_y = \sigma_v = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ainsi que les symétries par rapport au plan xAz: $IC'_y = \sigma'_v$ et $IC''_y = \sigma''_v$:

$$\sigma'_v = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma''_v = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les axes de rotation d'un angle π :

$$I\sigma_d = C_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$I\sigma'_d = C'_x = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$I\sigma''_d = C''_x = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Il existe également les axes propres d'ordre 6:

$$IS_3 = I\sigma_h C_3 = C_2 C_3 = C_6^5 = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$IS_3^2 = C_6 \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Et un axe d'ordre 2:

$$I\sigma_h = C_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Table de multiplication du groupe D_{6h}^4

	E	σ_h	C_3	C_3^2	c_y	$c'y$	$c''y$	S_3	S_3^2	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	I	S_6^5	S_6	σ_v	$\sigma'v$	$\sigma''v$	c_x	$c'x$	$c''x$	C_6^5	C_6	C_2
E	E	σ_h	C_3	C_3^2	c_y	$c'y$	$c''y$	S_3	S_3^2	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	I	S_6^5	S_6	σ_v	$\sigma'v$	$\sigma''v$	c_x	$c'x$	$c''x$	C_6^5	C_6	C_2
σ_h	σ_h	E	S_3	S_3^2	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	C_3	C_3^2	c_y	$c'y$	$c''y$	C_2	C_6^5	C_6	c_x	$c'x$	$c''x$	σ_v	$\sigma'v$	$\sigma''v$	S_6^5	S_6	I
C_3^2	C_3^2	S_3^2	E	C_3	$c''y$	c_y	$c'y$	σ_h	S_3	$\sigma''d$	σ_d	$\sigma'd$	S_6	I	S_6^5	$\sigma''v$	σ_v	$\sigma'v$	$c''x$	c_x	$c'x$	C_2	C_6^5	C_6
C_3	C_3	S_3	C_3^2	E	$c'y$	$c''y$	c_y	S_3^2	σ_h	$\sigma'd$	$\sigma''d$	σ_d	S_6^5	S_6	I	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v	$c'x$	$c''x$	c_x	C_6	C_2	C_6^5
c_y	c_y	σ_d	$c''y$	$c'y$	E	C_3^2	C_3	$\sigma''d$	$\sigma'd$	σ_h	S_3^2	S_3	σ_v	$\sigma''v$	$\sigma'v$	I	S_6	S_6^5	C_2	C_6	C_6^5	$c''x$	$c'x$	c_x
$c'y$	$c'y$	$\sigma'd$	c_y	$c''y$	C_3	E	C_3^2	σ_d	$\sigma''d$	S_3	σ_h	S_3^2	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v	S_6^5	I	S_6	C_6^5	C_2	C_6	c_x	$c''x$	$c'x$
$c''y$	$c''y$	$\sigma''d$	$c'y$	c_y	C_3	C_3	E	$\sigma'd$	σ_d	S_3^2	S_3	σ_h	$\sigma''v$	$\sigma'v$	σ_v	S_6	S_6^5	I	C_6	C_6^5	C_2	$c'x$	c_x	$c''x$
S_3^2	S_3^2	C_3^2	σ_h	S_3	$\sigma''d$	σ_d	$\sigma'd$	E	C_3	$c''y$	c_y	$c'y$	C_6	C_2	C_6^5	$c''x$	c_x	$c'x$	$\sigma''v$	σ_v	$\sigma'v$	I	S_6^5	S_6
S_3	S_3	C_3	S_3^2	σ_h	$\sigma'd$	$\sigma''d$	σ_d	C_3^2	E	$c'y$	$c''y$	c_y	C_6^5	C_6	C_2	$c'x$	$c''x$	c_x	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v	S_6	I	S_6^5
σ_d	σ_d	c_y	$\sigma''d$	$\sigma'd$	σ_h	S_3^2	S_3	$c''y$	$c'y$	E	C_3^2	C_3	c_x	$c''x$	$c'x$	C_2	C_6	C_6^5	I	S_6	S_6^5	$\sigma''v$	$\sigma'v$	σ_v
$\sigma'd$	$\sigma'd$	$c'y$	σ_d	$\sigma''d$	S_3	σ_h	S_3^2	c_y	$c''y$	C_3	E	C_3^2	$c'x$	$c''x$	c_x	C_6^5	C_2	C_6	S_6^5	I	S_6	σ_v	$\sigma''v$	$\sigma'v$
$\sigma''d$	$\sigma''d$	$c''y$	$\sigma'd$	σ_d	S_3^2	S_3	σ_h	$c'y$	c_y	C_3^2	C_3	E	$c''x$	$c'x$	c_x	C_6	C_6^5	C_2	S_6	S_6^5	I	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v
I	I	C_2	S_6^5	S_6	σ_v	$\sigma'v$	$\sigma''v$	C_6	C_6	$c''x$	$c'x$	c_x	E	C_3	C_3^2	c_y	$c'y$	$c''y$	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	S_3	S_3^2	σ_h
S_6	S_6	C_6	I	S_6^5	$\sigma''v$	σ_v	$\sigma'v$	C_2	C_6^5	$c''x$	$c'x$	c_x	C_3^2	E	C_3	$c''y$	c_y	$c'y$	$\sigma''d$	σ_d	$\sigma'd$	σ_h	S_3	S_3^2
S_6^5	S_6^5	C_6^5	S_6	I	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v	C_6	C_2	$c'x$	$c''x$	c_x	C_3	C_3^2	E	$c'y$	$c''y$	c_y	$\sigma'd$	$\sigma''d$	σ_d	S_3^2	σ_h	S_3
σ_v	σ_v	c_x	$\sigma''v$	$\sigma'v$	I	S_6	S_6^5	$c''x$	$c'x$	C_2	C_6	C_6^5	c_y	$c''y$	$c'y$	E	C_3^2	C_3	σ_h	S_3^2	S_3	$\sigma''d$	$\sigma'd$	σ_d
$\sigma'v$	$\sigma'v$	$c'x$	σ_v	$\sigma''v$	S_6^5	I	S_6	$c''x$	$c'x$	C_6	C_2	C_6	$c'y$	c_y	$c''y$	C_3	E	C_3^2	S_3	σ_h	S_3^2	σ_d	$\sigma''d$	$\sigma'd$
$\sigma''v$	$\sigma''v$	$c''x$	$\sigma'v$	σ_v	S_6	S_6^5	I	$c'x$	$c''x$	C_6	C_6^5	C_2	$c''y$	$c'y$	c_y	C_3^2	C_3	E	S_3^2	S_3	σ_h	$\sigma'd$	$\sigma''d$	σ_d
c_x	c_x	σ_v	$c''x$	$c'x$	C_2	C_6	C_6^5	$\sigma''v$	$\sigma'v$	I	S_6	S_6^5	σ_d	$\sigma''d$	$\sigma'd$	σ_h	S_3^2	S_3	E	C_3^2	C_3	$c''y$	$c'y$	c_y
$c'x$	$c'x$	$\sigma'v$	$c''x$	c_x	C_6^5	C_2	C_6	σ_v	$\sigma''v$	S_6^5	I	S_6	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	S_3	σ_h	S_3^2	E	C_3	C_3^2	c_y	$c''y$	$c'x$
$c''x$	$c''x$	$\sigma''v$	$c'x$	c_x	C_6	C_6^5	C_2	$\sigma'v$	σ_v	S_6	S_6^5	I	$\sigma''d$	$\sigma'd$	σ_d	S_3^2	S_3	σ_h	C_3^2	C_3	E	$c'y$	c_y	$c''y$
C_6^5	C_6^5	S_6^5	C_2	C_6^5	$c''x$	c_x	$c'x$	I	S_6	$\sigma''v$	σ_v	$\sigma'v$	S_3^2	σ_h	S_3	$\sigma''d$	σ_d	$\sigma'd$	$c''y$	c_y	$c'y$	E	C_3	C_3^2
C_6	C_6	S_6	C_6	C_2	$c'x$	$c''x$	c_x	S_6^5	I	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_v	S_3	S_3^2	σ_h	$\sigma'd$	$\sigma''d$	σ_d	$c'y$	$c''y$	c_y	C_3^2	E	C_3
C_2	C_2	I	C_6^5	C_6	c_x	$c'x$	$c''x$	S_6	S_6^5	σ_v	$\sigma'v$	$\sigma''v$	σ_h	S_3	S_3^2	σ_d	$\sigma'd$	$\sigma''d$	c_y	$c'y$	$c''y$	C_3	C_3^2	E

Table des représentations irréductibles

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	I	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{A_{1g}}^{(1)}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_{A_{1u}}^{(2)}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_{A_{2g}}^{(3)}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{A_{2u}}^{(4)}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{B_{1g}}^{(5)}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_{B_{1u}}^{(6)}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1
$\Gamma_{B_{2g}}^{(7)}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_{B_{2u}}^{(8)}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma_{E_{1g}}^{(9)}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
$\Gamma_{E_{1u}}^{(10)}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
$\Gamma_{E_{2g}}^{(11)}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
$\Gamma_{E_{2u}}^{(12)}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0

Appendice 2

LES ORBITALES DE SLATER

Les fonctions d'onde ou orbitales de Slater

Les fonctions d'onde ou orbitales de Slater sont obtenues en multipliant les harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta, \varphi)$ par les fonctions radiales $R_{n,l}(r)$ déterminées à partir de l'atome d'hydrogène en prenant en compte la charge $(Z - \sigma)$, où Z est le nombre de protons (six pour le carbone) et σ est une constante d'écran qui dépend de l'électron considéré.

Slater remplace la charge Ze du noyau par une valeur Z'_je , appelée la charge "apparente" du noyau. Cette charge apparente est en relation avec l'électron j considéré. Et il pose:

$$Z'_j = Z - \sum_i \sigma_{ij} \quad i \neq j$$

où σ_{ij} est le coefficient d'écran pour un des i électrons. On donne différentes valeurs de Z'_j dans la table au dessous.

Les coefficients d'écran σ_{ij}

état de l'électron j	état de l'électron i						
	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f
1s	0.31						
2s 2p	0.85	0.35					
3s 3p	1	0.85	0.35				
3d	1	1	1	0.35			
4s 4p	1	1	0.85	0.85	0.35		
4d	1	1	1	1	1	0.35	
4f	1	1	1	1	1	1	0.35

Pour l'atome de carbone $Z = 6$, la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$.

La première couche K comporte deux électrons $1s$: seul un électron des deux présente l'écran pour l'autre, donc:

$$\sigma_{1s} = \sum_i \sigma_{ij} = 0.31$$

et

$$Z'_{1s} = Z - \sigma_{1s} = 5.69$$

Dans le cas des électrons $2s$ et $2p$: le coefficient d'écran est le même pour les quatre électrons. On tiendra compte de la présence des deux électrons $1s$ ($\sigma_1 = 2 \times 0.85 = 1.7$) et de la présence, pour chacun des quatre électrons, des trois autres électrons $2s$ et $2p$ ($\sigma_2 = 3 \times 0.35 = 1.05$). On écrit donc:

$$Z'_{2s,2p} = Z - (\sigma_1 + \sigma_2) = 3.25$$

Donc, les fonctions radiales s'écrivent:

$$R_{10}(r) = 2\alpha^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r}$$

$$R_{20}(r) = 2\beta^{\frac{3}{2}} (1 - \beta r) e^{-\beta r}$$

$$R_{21}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \beta^{\frac{3}{2}} r e^{-\alpha r}$$

où

$$\alpha = \frac{Z - \sigma_{1s}}{a_0} = 10.76 \text{Å}^{-1}$$

$$\beta = \frac{Z - (\sigma_1 + \sigma_2)}{2a_0} = 3.07 \text{Å}^{-1}$$

avec $a_0 = 0.529 \text{Å}$; rayon de Bohr.

Et les harmoniques sphériques s'écrivent:

$$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Ceci donne les fonctions de Slater pour différents états:

Pour les états s :

$$X_{1S} = \frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha r}$$

$$X_{2S} = \frac{\beta^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} (1 - \beta r) e^{-\beta r}$$

Pour les états p:

$$X_{2P}^{-1} = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

$$X_{2P}^0 = X_{2P_z} = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} r e^{-\beta r} \cos \theta$$

$$X_{2P}^1 = -\frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{2\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta e^{i\varphi}$$

Les états hybridés sp^2

La fonction X_{2p}^0 est proportionnelle à $r \cos \theta$; la composante des coordonnées sphériques: d'où l'appellation X_{2P_z} . (voir figure 1).

De la même façon, une combinaison linéaire de X_{2P}^{-1} et X_{2P}^1 servent à identifier les composantes x et y et à définir:

$$X_{2P_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_{2P}^{-1} - X_{2P}^1) = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta \cos \varphi$$

$$X_{2P_y} = \frac{i}{\sqrt{2}} (X_{2P}^{-1} + X_{2P}^1) = \frac{\beta^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{\pi}} r e^{-\beta r} \sin \theta \sin \varphi$$

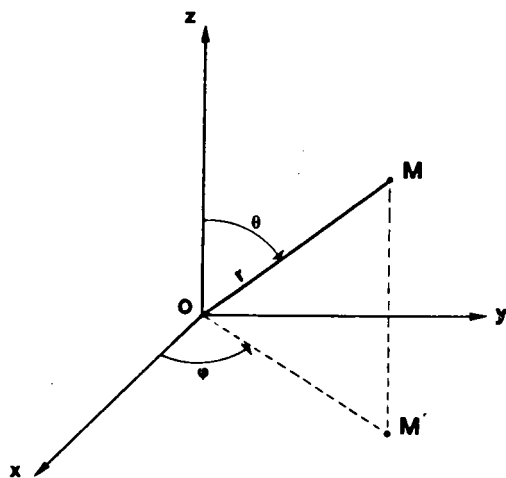


Figure 1: Coordonnées sphériques: $x=r \sin \theta \cos \varphi$; $y=r \sin \theta \sin \varphi$; $z=r \cos \theta$

Comme la case quantique 2s est pleine et ^{que} l'orbitale atomique 2p a une case quantique vide, un électron de 2s aura tendance à transiter à la troisième case quantique 2p (voir figure 2).

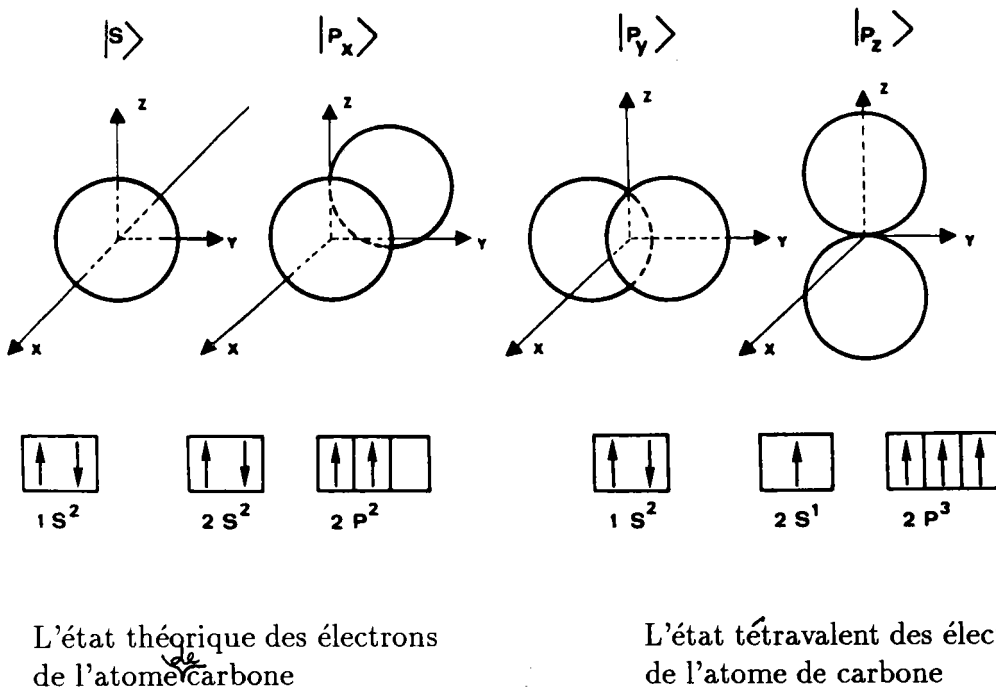


Figure 2: Les deux différents états des électrons de l'atome de carbone

Les trois électrons de l'état tétravalent contribuent aux trois liaisons carbone-carbone dans le graphite plan. Ces liaisons appelées les liaisons σ correspondent à un état hybridé sp^2 .

Les fonctions d'onde associées à ces états peuvent être écrites de la manière suivante:

$$X_1 = C_1 X_{2s} + C'_1 X_{2p_x} + C''_1 X_{2p_y}$$

$$X_2 = C_2 X_{2s} + C'_2 X_{2p_x} + C''_2 X_{2p_y}$$

$$X_3 = C_3 X_{2s} + C'_3 X_{2p_x} + C''_3 X_{2p_y}$$

La contribution de X_{2s} (orbitale sphérique) est identique pour les trois liaisons σ , ceci permet d'écrire $C_1 = C_2 = C_3 = C$.

Ces fonctions doivent être orthonormées: $\langle X_i | X_j \rangle = \delta_{ij}$

Ces conditions aboutissent à six équations numériques:

$$C = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$C'_1 = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$C'_2 = \frac{-1}{\sqrt{6}} = C'_3$$

$$C'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} = -C''_3$$

Donc, les fonctions d'onde se réécrivent:

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} X_{2S} + \sqrt{\frac{2}{3}} X_{2P_x}$$

$$X_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} X_{2S} - \frac{1}{\sqrt{6}} X_{2P_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} X_{2P_y}$$

$$X_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} X_{2S} - \frac{1}{\sqrt{6}} X_{2P_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} X_{2P_y}$$

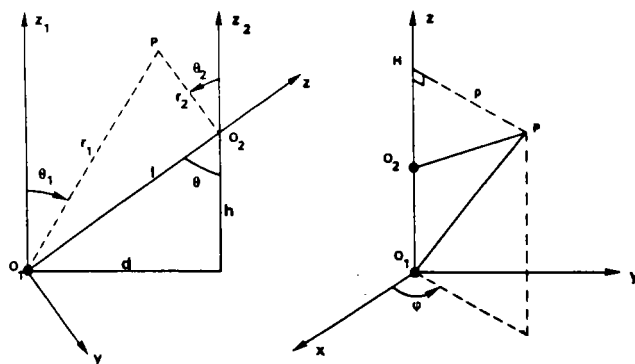
Le quatrième électron, l'électron π est délocalisé. Sa fonction d'onde associée est: $X_3 = X_{2P_z}$.

Appendice 3

INTEGRALES DE RECOUVREMENT ET POTENTIEL CRISTALLIN

Intégrales de recouvrement

Les orbitales de Slater de deux atomes de carbone se recouvrent en proportions variables. Supposons que les deux orbitales $2p_z$ centrées en O_1 et O_2 soient séparées par une distance l (voir la figure au dessous).



Les positions respectives de deux atomes sont déterminées par l'angle θ . Le point P est identifié par rapport à O_i par r_i et θ_i ($i = 1, 2$).

Soit S l'intégrale de recouvrement.

$$S = S_{12} = \langle (X_{2p_z})_1 | (X_{2p_z})_2 \rangle$$

Ceci donne:

$$S = \frac{\beta^5}{\pi} \int_v r_1 \cos \theta_1 r_2 \cos \theta_2 e^{-\beta(r_1 + r_2)} d\tau$$

or

$$z_1 = r_1 \cos \theta_1$$

$z_2 = z_1 - h = r_2 \cos \theta_2$
donc S devient:

$$S = \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_1(z_1 - h) e^{-\beta(r_1 + r_2)} d\tau$$

Utilisons les coordonnées elliptiques λ, μ, ϕ définies par:

$$\lambda = \frac{r_1 + r_2}{l} \quad 1 \leq \lambda \leq \infty$$

$$\mu = \frac{r_1 - r_2}{l} \quad -1 \leq \mu \leq 1$$

ϕ angle de rotation autour de $O_1 z$ $0 \leq \phi \leq 2\pi$

L'élément de volume $d\tau = dx dy dz$ devient $d\tau = |J| d\lambda d\mu d\phi$
où

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \lambda} & \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial x}{\partial \phi} \\ \frac{\partial y}{\partial \lambda} & \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \phi} \\ \frac{\partial z}{\partial \lambda} & \frac{\partial z}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix}$$

Exprimons les coordonnées du point P dans le repère (O, x, y, z):

$$x = \rho \cos \phi$$

$$y = \rho \sin \phi$$

Et utilisons:

$$\lambda \mu = \frac{r_1^2 - r_2^2}{l^2}$$

$$r_1^2 = \rho^2 + z^2$$

$$r_2^2 = \rho^2 + (z - l)^2$$

On peut écrire:

$$r_1^2 - r_2^2 = -l^2 + 2lz$$

On obtient finalement:

$$z = \frac{l}{2}(1 + \lambda\mu)$$

Nous formons ainsi la quantité: $\lambda^2 + \mu^2 = \frac{2}{l^2}(r_1^2 + r_2^2)$

En prenant en compte les relations précédentes nous écrivons:

$$\rho^2 = \frac{l^2}{4}(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)$$

Finalement les coordonnées du point P sont:

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{l}{2} \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \cos \phi \\
 y &= \frac{l}{2} \sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \sin \phi \\
 z &= \frac{l}{2} (1 + \lambda \mu)
 \end{aligned}$$

Le calcul de $|J|$ donne: $|J| = \frac{l^3}{8} (\lambda^2 + \mu^2)$

Le but de ce paragraphe est le calcul des intégrales de recouvrement.

Soit, $z_1 = z \cos \phi - y \sin \phi$

donc l'intégrale par rapport à ϕ se calcule par:

$$I = \int_0^{2\pi} z_1(z_1 - h) d\phi = \pi(2z^2 \cos^2 \phi + \rho^2 \sin^2 \phi - 2zh \cos \phi)$$

et comme $d = l \sin \phi$, I s'écrit:

$$I = \pi \left[\frac{h^2}{2} (\lambda^2 \mu^2 - 1) + \frac{d^2}{4} (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \right]$$

et

$$S = \frac{\beta^5 l^3}{120} \int_1^\infty e^{-\beta l \lambda} d\lambda \int_{-1}^1 (a_4 \mu^4 + a_2 \mu^2 + a_0) d\mu$$

avec

$$a_4 = \lambda^2 (d^2 - 2h^2) - d^2$$

$$a_2 = \lambda^4 (2h^2 - d^2) + 2h^2 + d^2$$

$$a_0 = \lambda^4 d^2 - \lambda^2 (2h^2 + d^2)$$

Après intégration par rapport μ :

$$S = \frac{\beta^5 l^3}{120} \int_1^\infty e^{-\beta l \lambda} [5l^2 \lambda^4 - 6(l^2 + 2h^2) \lambda^2 + l^2 + 4h^2] d\lambda$$

or

$$I_n = \int_1^\infty \lambda^n e^{-\beta l \lambda} d\lambda = \frac{n! e^{-\beta l}}{(\beta l)^{n+1}} \sum_{j=0}^n \frac{(\beta l)^j}{j!}$$

Ceci donne la forme générale de l'intégrale de recouvrement entre deux atomes quelconques de carbone.

$$S = e^{-\beta l} \left[1 + \beta l + \frac{1}{5} \beta^2 l^2 (2 - \cos^2 \phi) + \frac{1}{15} \beta^3 l^3 (1 - 3 \cos^2 \phi) - \frac{1}{15} \beta^4 l^4 \cos^2 \phi \right]$$

Pour les atomes A et B, $\cos \phi = 0$, $l = d$;

$$S_0 = e^{-\beta d} \left[1 + \beta d + \frac{2}{5} \beta^2 d^2 + \frac{1}{15} \beta^3 d^3 \right]$$

Pour les atomes A et C, $\cos \phi = 1$, $l = h = c/2$;

$$S_1 = e^{-\frac{\beta c}{2}} \left[1 + \frac{\beta c}{2} + \frac{\beta^2 c^2}{20} + \frac{\beta^3 c^3}{60} \right]$$

Construisons la table des intégrales de recouvrement entre les voisins:

Table : Intégrales de recouvrement entre atomes de carbone voisins

$h(\text{\AA})$	$d = 0\text{\AA}$	$d = 1.42\text{\AA}$	$d = 2.46\text{\AA}$	$d = 2.84\text{\AA}$	$d = 3.75\text{\AA}$	$d = 4.26\text{\AA}$
0	1	0.236	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$
3.354	$-2.9 \cdot 10^{-2}$	$-1.4 \cdot 10^{-2}$	$-3.5 \cdot 10^{-3}$	$-1.8 \cdot 10^{-3}$	$-3.2 \cdot 10^{-4}$	$-1.1 \cdot 10^{-4}$
6.708	$-1.5 \cdot 10^{-5}$	$-9.7 \cdot 10^{-6}$	$-4.3 \cdot 10^{-6}$	$-2.9 \cdot 10^{-6}$	$-9.3 \cdot 10^{-7}$	$-4.5 \cdot 10^{-7}$

Détermination des constantes C_1 et C_2 du champ perturbateur H'

Soient les paramètres de Slonczewski-Weiss suivants

$$\gamma_0 = -\langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_B \rangle$$

$$\gamma_4 = \langle \varphi_A | \widehat{H}' | \varphi_D \rangle$$

$$\text{avec } H' = C_1 + \frac{C_2}{\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j\|}$$

Donc

$$\gamma_0 = -C_1 S_{AB} - C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_j} | \varphi_B \rangle$$

$$\gamma_4 = C_1 S_{AD} + C_2 \langle \varphi_A | \frac{1}{r_j} | \varphi_D \rangle$$

On remplace $\|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j\|$ par r_j ; S_{AB} et S_{AD} sont respectivement les intégrales de recouvrement entre les atomes de carbone A et B, et, A et D. Les valeurs de toutes les intégrales sont données dans la table 1.

Le calcul de ces paramètres revient donc au calcul des intégrales de potentiel de la forme $\langle \varphi_1 | \frac{1}{r_j} | \varphi_2 \rangle$.

Soit

$$\eta = \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_j} | \varphi_2 \rangle = \int_v \varphi_1^* \varphi_2 \frac{1}{r_j} d\tau$$

φ_1 et φ_2 désignent les orbitales de Slater de l'électron $2p_z$. Alors la quantité η s'écrit:

$$\eta = \frac{\beta^5}{\pi} \int_v r_1 \cos \theta_1 r_2 \cos \theta_2 e^{-\beta(r_1 + r_2)} \frac{1}{r_j} d\tau$$

Intégrale de potentiel entre les atomes A et B

On prend $\frac{1}{r_j} = \frac{1}{r_a}$, du fait que l'origine est prise en A, et la quantité η_{AB} , avec $\cos\phi = 0$, $h = 0$ et $d = l$, s'écrit alors:

$$\eta_{AB} = \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_a(z_a - h) e^{-\beta(r_a + r_b)} \frac{1}{r_a} d\tau$$

Et après une première intégration en coordonnées elliptiques par rapport à ϕ , η_{AB} devient:

$$\eta_{AB} = \frac{\beta^5 l^4}{16} \int (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)(\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Intégrons une deuxième fois par rapport à μ :

$$\eta_{AB} = \frac{\beta^5 l^4}{12} \left[\int_1^\infty \lambda^3 e^{-\beta l \lambda} d\lambda - \int_1^\infty \lambda e^{-\beta l \lambda} d\lambda \right]$$

Cela revient au calcul des intégrales de la forme:

$$I_n = \int_1^\infty \lambda^n e^{-\beta l \lambda} d\lambda = \frac{n! e^{-\beta l}}{(\beta l)^{n+1}} \sum_{j=0}^n \frac{(\beta l)^j}{j!}$$

donc η_{AB} s'écrit:

$$\eta_{AB} = \frac{\beta^5 l^4}{12} [I_3 - I_1]$$

Calculons I_3 et I_1 :

$$I_3 = e^{-\beta l} \left[\frac{6 + 6\beta l + 3\beta^2 l^2 + \beta^3 l^3}{\beta^4 l^4} \right]$$

$$I_1 = e^{-\beta l} \left[\frac{1 + \beta l}{\beta^2 l^2} \right]$$

Application numérique:

$$\beta = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = d = 1.42 \text{ \AA}$$

$$I_3 = 6.10 \cdot 10^{-3}$$

$$I_1 = 3.61 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Soit } \eta_{AB} = 3.32 \text{ eV}$$

Intégrale de potentiel entre les atomes A et D

$$\text{Soit, } \eta_{AD} = \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_a(z_a - h) e^{-\beta(r_a + r_d)} \frac{1}{r_a} d\tau$$

Et après une première intégration en coordonnées elliptiques par rapport à ϕ , η_{AD} devient:

$$\eta_{AD} = \frac{\beta^5 l^2 h^2}{8} \int (\lambda^2 \mu^2 - 1)(\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu + \frac{\beta^5 l^2 d^2}{16} \int (\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)(\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Intégrons une deuxième fois par rapport à μ :

$$\eta_{AD} = \frac{\beta^5 l^2 h^2}{8} \left[\frac{2}{3} \int_1^\infty \lambda^3 e^{-\beta l \lambda} d\lambda - 2 \int_1^\infty \lambda e^{-\beta l \lambda} d\lambda \right] + \frac{\beta^5 l^2 d^2}{12} \left[\int_1^\infty \lambda^3 e^{-\beta l \lambda} d\lambda - \int_1^\infty \lambda e^{-\beta l \lambda} d\lambda \right]$$

Donc:

$$\eta_{AD} = \frac{\beta^5 l^2 h^2}{8} \left[\frac{2}{3} I_3 - 2 I_1 \right] + \frac{\beta^5 l^2 d^2}{12} [I_3 - I_1]$$

Application numérique:

$$\beta = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = 3.35 \text{ \AA}$$

$$d = 1.42 \text{ \AA}$$

$$h^2 = d^2 + l^2 = 13.266 \text{ \AA}^2$$

$$I_3 = 0.165 \cdot 10^{-5}$$

$$I_1 = 0.138 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Soit } \eta_{AD} = -0.116 \text{ eV}$$

Donc, d'une part:

$$\gamma_0 = -C_1 S_{AB} - C_2 \eta_{AB}$$

$$\gamma_4 = C_1 S_{AD} + C_2 \eta_{AD}$$

$$\text{avec } S_{AB} = 0.236, S_{AD} = -1.4 \cdot 10^{-2}, \eta_{AB} = 3.32 \text{ eV}, \eta_{AD} = -0.116 \text{ eV}$$

d'autre part:

$$\gamma_0 = 2.8 \text{ eV}$$

$$\gamma_4 = 0.2 \text{ eV}$$

La résolution de ce système d'équation donne:

$$C_1 = -17.17$$

$$C_2 = 0.38$$

Donc, on peut écrire finalement:

$$H^i = -17.17 + \frac{0.38}{r_j}$$

Validité des constantes C_1 et C_2 pour les autres paramètres de Slonczewski-Weiss

Vérification pour γ_3

Soit, $\gamma_3 = C_1 S_{BD} + C_2 \eta_{BD}$

$$\text{avec } \eta_{BD} = \frac{\beta^5 l'^2 h'^2}{8} \left[\frac{2}{3} I_3 - 2 I_1 \right] + \frac{\beta^5 l'^2 d'^2}{12} [I_3 - I_1]$$

D'après la figure 2.2 du chapitre 2, on peut confirmer géométriquement que les distances entre les atomes B et D et entre A et D sont égales. Et nous pouvons écrire: $l = l'$, $d = d'$, $h = h'$. l , d , h sont les paramètres qui interviennent dans le calcul de γ_4 . Nous en déduisons que les intégrales de recouvrement S_{BD} et S_{AD} sont égales, et que les intégrales de potentiel η_{AD} et η_{BD} sont égales. Par conséquent, γ_3 est égale à γ_4 .

Vérification pour γ_1

Soit, $\gamma_1 = C_1 S_{AC} + C_2 \eta_{AC}$

Calculons η_{AC} :

$$\begin{aligned} \eta_{AC} &= \int_v \varphi_A^* \varphi_C d\tau \\ &= \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_a (z_a - h) e^{-\beta(r_a + r_d)} \frac{1}{r_a} d\tau \end{aligned}$$

Et après une première intégration en coordonnées elliptiques par rapport à ϕ , η_{AC} devient:

$$\eta_{AC} = \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{h^2}{2} (\lambda^2 \mu^2 - 1) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu + \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{d^2}{4} (\lambda^2 - 1) (1 - \mu^2) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Pour les atomes A et C, $\cos \phi = \frac{h}{l} = 1$ et $\sin \phi = \frac{d}{l} = 0$, donc $h = l = \frac{c}{2}$ et $d = 0$.

$$\eta_{AC} = \frac{\beta^5 l^4}{8} \int (\lambda^2 \mu^2 - 1) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Intégrons une deuxième fois par rapport à μ :

$$\eta_{AC} = \frac{\beta^5 l^4}{8} \left[\frac{2}{3} I_3 - 2 I_1 \right]$$

Application numérique:

$$\beta = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = h = \frac{c}{2} = 3.35 \text{ \AA}$$

$$I_3 = 0.444 \cdot 10^{-5}$$

$$I_1 = 0.360 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Soit } \eta_{AD} = -0.264 \text{ eV}$$

$$\text{or, } S_{AC} = -2.9 \cdot 10^{-2}$$

Donc, après calcul on arrive à:

$$\gamma_1 = 0.39 \text{ eV}$$

Donc, C_1 et C_2 donnent une bonne valeur de γ_1 .

Vérification pour γ_2 et γ_5

Nous remarquons que la projection d'un atome B sur un même type d'atomes dans le plan second voisin, est la même que celle d'un atome A sur son homologue dans le plan second voisin. Nous déduisons donc géométriquement, que γ_2 est égal à γ_5 , en négligeant bien entendu l'effet d'écrantage qui existe pour γ_5 , et pas pour γ_2 . Cet effet n'apparaît pas dans le calcul théorique.

$$\text{Soit, } \gamma_2 = C_1 S_{B_1 B_2} + C_2 \eta_{B_1 B_2}$$

Calculons $\eta_{B_1 B_2}$:

$$\begin{aligned} \eta_{B_1 B_2} &= \int_v \varphi_{B_1}^* \varphi_{B_2} d\tau \\ &= \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_b (z_b - h) e^{-\beta(r_{b_1} + r_{b_2})} \frac{1}{r_b} d\tau \end{aligned}$$

Et après une première intégration en coordonnées elliptiques par rapport à ϕ . η_{AC} devient:

$$\eta_{B_1 B_2} = \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{h^2}{2} (\lambda^2 \mu^2 - 1) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu + \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{d^2}{4} (\lambda^2 - 1) (1 - \mu^2) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Pour les atomes B_1 et B_2 , $\cos \phi = \frac{h}{l} = 1$ et $\sin \phi = \frac{d}{l} = 0$, donc $h = l = c$ et $d = 0$.

$$\eta_{B_1 B_2} = \frac{\beta^5 l^4}{8} \int (\lambda^2 \mu^2 - 1) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Intégrons une deuxième fois par rapport à μ :

$$\eta_{B_1 B_2} = \frac{\beta^5 l^4}{8} \left[\frac{2}{3} I_3 - 2 I_1 \right]$$

Application numérique:

$$\beta = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = h = c = 6.708 \text{ \AA}$$

$$I_3 = 0.064 \cdot 10^{-9}$$

$$I_1 = 0.058 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{Soit } \eta_{B_1 B_2} = -0.730 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$\text{or, } S_{B_1 B_2} = -1.5 \cdot 10^{-5}$$

Après calcul on arrive à:

$$\gamma_2 = 0.00023 \text{ eV}$$

Donc, γ_2 et γ_5 sont de l'ordre de 10^{-4} , valeurs très différentes des valeurs expérimentales.

Vérification pour γ'

Soit, $\gamma' = C_1 S_{AA'} + C_2 \eta_{AA'}$

Calculons $\eta_{AA'}$:

$$\begin{aligned}\eta_{AA'} &= \int_v \varphi_A^* \varphi_{A'} d\tau \\ &= \frac{\beta^5}{\pi} \int_v z_b(z_b - h) e^{-\beta(r_a + r_{a'})} \frac{1}{r_a} d\tau\end{aligned}$$

Et après une première intégration en coordonnées elliptiques par rapport à ϕ , η_{AC} devient:

$$\eta_{AA'} = \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{h^2}{2} (\lambda^2 \mu^2 - 1) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu + \frac{\beta^5 l^2}{4} \int \frac{d^2}{4} (\lambda^2 - 1) (1 - \mu^2) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Pour les atomes A et A', $\cos \phi = 0$ et $\sin \phi = \frac{d}{l} = 1$, donc $l = d$ et $h = 0$.

$$\eta_{AA'} = \frac{\beta^5 l^4}{16} \int (\lambda^2 \mu^2 - 1) (1 - \mu^2) (\lambda - \mu) e^{-\beta l \lambda} d\lambda d\mu$$

Intégrons une deuxième fois par rapport à μ :

$$\eta_{AA'} = \frac{\beta^5 l^4}{16} [I_3 - I_1]$$

Application numérique:

$$\beta = 3.07 \text{ \AA}^{-1}$$

$$l = d = 2.46 \text{ \AA}$$

$$I_3 = 1.054 \cdot 10^{-4}$$

$$I_1 = 0.787 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Soit } \eta_{AA'} = 0.32 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

$$\text{or, } S_{AA'} = 3.2 \cdot 10^{-2}$$

Après calcul on arrive à:

$$\gamma_2 = -0.41 \text{ eV}$$

Donc, C_1 et C_2 mènent à une bonne valeur de γ' .

Appendice 4

LA METHODE DES COMBINAISONS LINEAIRES D'ORBITALES ATOMIQUES

La méthode L.C.A.O: Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

La méthode consiste à écrire la fonction d'onde cristalline $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ comme combinaison linéaire des différentes fonctions d'onde atomiques $\Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})$.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

où les paramètres λ_{α} (appelés aussi multiplicateurs de Lagrange) sont tels que la solution soit $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. La solution obtenue devra alors satisfaire à l'unique contrainte, à savoir l'équation de Schrödinger suivante:

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

La fonction d'onde cristalline doit respecter la symétrie de translation du cristal. D'où la décomposition de la fonction d'onde sur la base des fonctions d'onde de Bloch et l'écriture suivante:

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\beta}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

soit

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}, \mathbf{k})$$

où $\Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta})$ représente l'orbitale atomique centrée sur le site $\mathbf{R}_{\beta}$. Pour l'ensemble des mailles élémentaires (N), les orbitales atomiques sont supposées normées à l'unité d'où l'expression nouvelle de Ψ_{α} :

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta})$$

Afin de simplifier les notations dans la suite des calculs, nous écrivons la fonction d'onde Ψ_{α} en fonction de l'indice supplémentaire β de la manière suivante:

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}, \mathbf{k}) = \Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

Remarque: on écrira $\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ pour $\Psi_{\alpha,0}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$

La nouvelle expression de la relation précédente est alors:

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$$

De plus, pour que la fonction d'onde cristalline que nous construisons soit complète, nous devons tenir compte à la fois de toutes les orbitales atomiques et de tous les atomes appartenant à la maille élémentaire du cristal étudié. D'où l'introduction d'un indice supplémentaire n caractérisant le type d'orbitale considérée:

$$\Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r})$$

En substituant, cette dernière expression dans la formule, quantité exprimant la fonction d'onde cristalline, nous retrouvons finalement que:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_n \lambda_{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r})$$

soit

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha,\beta} \sum_n \lambda_{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$$

où α représente la sommation sur les types d'atomes appartenant à la maille élémentaire, β la sommation sur toutes les mailles élémentaires (N), et n la sommation sur les différentes orbitales atomiques.

Ainsi dans le cas du graphite, nous pourrions réécrire cette expression sous la forme:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=A}^D \sum_{\beta=1}^N \sum_{n=1s}^{2p_z} \lambda_{\alpha} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r})$$

Cette expression devant satisfaire l'équation de Schrödinger, nous obtenons donc:

$$\widehat{H} \left| \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right\rangle = E(\mathbf{k}) \left| \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right\rangle$$

soit

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} [\widehat{H} \left| \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right\rangle - E(\mathbf{k}) \left| \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right\rangle] = 0$$

Multiplions cette égalité par le bra $\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) |$ défini par:

$$\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta'} \sum_{\mathbf{n}'} \langle e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \Psi_{\alpha',\beta'}^{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) |$$

soit

$$\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\beta'} \sum_{\mathbf{n}'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) |$$

d'où l'expression

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} [\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \widehat{H} | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle - \langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | E(\mathbf{k}) | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle] = 0$$

soit

$$\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} [\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \widehat{H} | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle - E(\mathbf{k}) \langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle] = 0$$

Simplifions cette quantité en appelant $H_{\alpha\alpha'}$ l'expression $\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \widehat{H} | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle$ et $S_{\alpha\alpha'}$ l'expression $\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle$.

Les inconnues du système précédent sont les N λ_{α} . Il admet une solution non triviale si et seulement si son déterminant est nul, soit:

$$\det |H_{\alpha\alpha'} - S_{\alpha\alpha'}| = 0$$

Cette équation est appelée déterminant séculaire.

Evaluons à présent, les quantités nécessaires au calcul du déterminant précédent, à savoir $H_{\alpha\alpha'}$ et $S_{\alpha\alpha'}$.

Calcul de l'intégrale $H_{\alpha\alpha'}$

L'Hamiltonien $\widehat{H}$ du cristal, nécessaire à l'évaluation de $H_{\alpha\alpha'}$, est obtenu en sommant sur tous les atomes d'un site donné et sur tous les sites du cristal, d'où:

$$\widehat{H} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha\beta}^2 + V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}) \right)$$

soit

$$\widehat{H} = \sum_{\alpha,\beta} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\alpha\beta}^2 \right) + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$$

Si l'on adopte la même notation que pour les fonctions d'onde atomiques $\Psi_{\alpha\beta}$, la quantité $V_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) = V_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta})$ représente alors le potentiel atomique, centré en $\mathbf{R}_{\beta}$, de l'atome de type α avec α égal à A, B, C et D dans le cas du graphite.

L'expression de $\widehat{H}$ peut s'écrire en fonction de l'Hamiltonien $\widehat{H}_\alpha$ d'un atome α de type A, B, C ou D. Celui-ci étant tel que:

$$\widehat{H}_\alpha = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_\alpha^2 + V_{\alpha,0}(\mathbf{r})$$

$$V_{\alpha,0}(\mathbf{r}) = V_\alpha(\mathbf{r})$$

Exprimons à présent la relation de $\widehat{H}$ en fonction de $\widehat{H}_\alpha$

$$\begin{aligned}\widehat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{\alpha,\beta}\nabla_{\alpha\beta}^2 + \sum_{\alpha,\beta}V_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{\alpha}N_{\alpha}\nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha}N_{\alpha}V_{\alpha,0}(\mathbf{r}) + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \beta \neq 0}}V_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Si N_α représente le nombre total d'atomes du type α , compte tenu de l'expression de $\widehat{H}_\alpha$:

$$\widehat{H} = \sum_{\alpha,\beta}N_{\alpha}\widehat{H}_{\alpha} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \beta \neq 0}}V_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$$

Nous pouvons calculer à présent l'intégrale $H_{\alpha\alpha'}$ en substituant l'expression de $\widehat{H}$ dans le produit scalaire $\langle \Psi_{\alpha'} | \widehat{H} | \Psi_{\alpha} \rangle$:

$$\langle \Psi_{\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \widehat{H} | \Psi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{n',\beta'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \widehat{H} | \sum_{n,\beta} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta}} \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

soit

$$\widehat{H}_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\beta,\beta'} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\alpha,\beta} N_{\alpha} \widehat{H}_{\alpha} + \sum_{\substack{\alpha,\nu \\ \nu \neq 0}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

$$\widehat{H}_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\beta,\beta'} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \{ \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\alpha} N_{\alpha} \widehat{H}_{\alpha} | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle + \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\substack{\alpha,\nu \\ \nu \neq 0}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle \}$$

Nous avons donc deux intégrales à évaluer. Intéressons nous à présent à la première intégrale. Sachant que l'énergie $E_{\alpha}^n(\mathbf{k})$ est telle que:

$$\widehat{H}_{\alpha} | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle = E_{\alpha}^n(\mathbf{k}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

la première intégrale peut s'écrire

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \left[\sum_{\alpha} N_{\alpha} E_{\alpha}^n(\mathbf{k}) \langle \Psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha, \beta}^n(\mathbf{r}) \rangle \right]$$

avec

$$\Psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\mathbf{r}) = \Psi_{\alpha'}^{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta'})$$

et

$$\Psi_{\alpha, \beta}^n(\mathbf{r}) = \Psi_{\alpha}^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta})$$

Donc:

$$I_1 = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} N_{\alpha} E_{\alpha}^n e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} S_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{n, n'}(\mathbf{r})$$

la deuxième intégrale s'écrit:

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} J_2$$

avec

$$J_2 = \langle \Psi_{\alpha', \beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | V_{\alpha, \nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha, \beta}^n(\mathbf{r}) \rangle = V_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{n, n'}$$

par convention.

et

$$I_2 = \frac{1}{N} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ \nu \neq 0}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} V_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{n, n'}(\mathbf{r})$$

La nouvelle expression de $\widehat{H}_{\alpha\alpha'}$ est alors obtenue en sommant les deux quantités I_1 et I_2 précédentes:

$$\widehat{H}_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta, \beta'} \sum_{n, n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} [N_{\alpha} E_{\alpha}^n S_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{n, n'} + \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha, \beta, \alpha', \beta'}^{n, n'}]$$

Simplifions cette expression. La méthode étant la même pour les deux quantités précédentes, simplifions tout d'abord l'intégrale suivante:

$$A = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \langle \Psi_{\alpha'}^{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta'}) | \Psi_{\alpha}^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}) \rangle$$

Le calcul de la deuxième quantité sera alors immédiat. Posons

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}$$

$$\mathbf{R}_{\beta''} = \mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta}$$

Compte tenu de ces relations réécrivons l'expression de A sous la forme:

$$\begin{aligned} A &= \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \langle \Psi_{\alpha'}^{n'}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_{\beta''} + \mathbf{R}_{\beta})) | \Psi_{\alpha}^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}) \rangle \\ &= N \sum_{\beta''} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta''}} \langle \Psi_{\alpha'}^{n'}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_{\beta''}) | \Psi_{\alpha}^n(\mathbf{r}') \rangle \end{aligned}$$

puisque $\sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} = N \sum_{\beta''} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta''}}$
d'où

$$A = N \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha'}^{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta'}) | \Psi_{\alpha}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

Soit

$$A = N \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

De même l'intégrale

$$B = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\substack{\alpha,\nu \\ \nu \neq 0}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}) \rangle$$

s'écrit sous la forme simplifiée suivante

$$B = N \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

Or cette dernière quantité est fonction d'intégrales à deux et trois centres. En effet, nous pouvons la décomposer de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | V_{\alpha,\beta'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\ &\quad + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned}$$

En substituant les relations A et B dans l'expression de $H_{\alpha\alpha'}$, nous trouvons finalement que:

$$\begin{aligned}
 H_{\alpha\alpha'} = & \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} N_{\alpha} E_{\alpha}^n \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\
 & + \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\
 & + \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | V_{\alpha,\beta'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\
 & + \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle
 \end{aligned}$$

Soit, si

$$\sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle = 1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle :$$

$$\begin{aligned}
 \widehat{H}_{\alpha\alpha'} = & \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \{ N_{\alpha} E_{\alpha}^n [1 + \sum_{\beta'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle] \\
 & + \langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\
 & + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | V_{\alpha,\beta'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \\
 & + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\substack{\nu \neq 0 \\ \nu \neq \beta'}} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle \}
 \end{aligned}$$

où $\langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$ sont des intégrales à trois centres, que nous négligerons dans la suite des calculs.

Et

$$K_{\alpha\alpha'} = \langle \Psi_{\alpha',0}^{n'}(\mathbf{r}) | \sum_{\nu \neq 0} V_{\alpha,\nu}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

$$S_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta'}) = \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

$$J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta'}) = \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | V_{\alpha,\beta'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

sont de intégrales à deux centres, appelées respectivement:

- intégrale due au champ cristallin: $K_{\alpha\alpha'}$.
- intégrale de recouvrement: $S_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta'})$.
- l'intégrale de potentiel: $J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta'})$.

La quantité $H_{\alpha\alpha'}$, étant calculée, développons à présent $S_{\alpha\alpha'}$, nécessaire au calcul du déterminant séculaire. Nous pouvons écrire tout d'abord:

$$S_{\alpha\alpha'} = \frac{1}{N} \sum_{\beta,\beta'} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{\beta'} - \mathbf{R}_{\beta})} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

De la même façon que pour les intégrales A et B, nous simplifions cette expression sous la forme suivante:

$$S_{\alpha\alpha'} = \frac{N}{N} \sum_{\beta'} \sum_{n,n'} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle$$

ou encore

$$S_{\alpha\alpha'} = \sum_{n,n'} \left\{ \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,0}^n(\mathbf{r}) \rangle + 1 \right\}$$

Conclusion:

En utilisant les notations K, S et J des différentes intégrales à deux centres, nous pouvons écrire les quantités $\widehat{H}_{\alpha\alpha'}$, et $S_{\alpha\alpha'}$ sous la forme:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{\alpha\alpha'} &= \sum_{\alpha} \sum_{n,n'} \{ N_{\alpha} E_{\alpha}^n [1 + \sum_{\substack{\beta' \\ \nu=\beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} S_{\alpha,\alpha'}^{n,n'}(\mathbf{R}_{\beta'})] \\ &\quad + K_{\alpha\alpha'} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu=\beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha'}(\mathbf{R}_{\beta'}) \} \\ S_{\alpha\alpha'} &= \sum_{n,n'} \left\{ 1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} S_{\alpha,\alpha'}^{n,n'}(\mathbf{R}_{\beta'}) \right\} \end{aligned}$$

APPROXIMATION DE HÜCKEL

Les calculs précédents peuvent être simplifiés en appliquant l'approximation de Hückel. Celle-ci consiste à supposer que les orbitales atomiques sont orthonormées, c-à-d qu'elles vérifient la relation:

$$\langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'}^{n,n'}$$

L'approximation de Hückel revient à poser $H_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'}$: les seules éléments $H_{\alpha\alpha'}$ importants sont ceux qui contiennent deux fois la même orbitale atomique ($\alpha = \alpha'$).

Pour $\alpha = \alpha'$, et $n = n'$ l'expression de $H_{\alpha\alpha'}$ s'écrit:

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} \{ E_{\alpha}^n [1 + 0] + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu=\beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_{\beta'}) \}$$

Soit, l'expression simplifiée suivante:

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} \{ E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu=\beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_{\beta'}) \}$$

De la même façon on calcule la quantité $S_{\alpha\alpha}$:

$$S_{\alpha\alpha} = \sum_{n,n'} \left\{ 1 + \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} S_{\alpha,\alpha'}^{n,n'}(\mathbf{R}_{\beta'}) \right\}$$

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha} + \sum_{n,n'} \sum_{\beta' \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} \delta_{\beta',0}$$

Soit

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha}$$

En conclusion, l'approximation de Hückel, nous permet de réécrire les quantités $H_{\alpha\alpha}$ et $S_{\alpha\alpha}$ sous les formes simplifiées suivantes:

$$H_{\alpha\alpha} = \sum_n N_{\alpha} \{ E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_{\beta'}) \}$$

$$S_{\alpha\alpha} = N_{\alpha}$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie $E(\mathbf{k})$ donnée par:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \widehat{H} | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle}{\langle \Psi_{\alpha',\beta'}^{n'}(\mathbf{r}) | \Psi_{\alpha,\beta}^n(\mathbf{r}) \rangle}$$

sera fonction des quantités simplifiées $H_{\alpha\alpha}$ et $S_{\alpha\alpha}$:

$$\frac{H_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha}} = \frac{\sum_n N_{\alpha} \{ E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_{\beta'}) \}}{N_{\alpha}}$$

Soit

$$\frac{H_{\alpha\alpha}}{S_{\alpha\alpha}} = \sum_n E_{\alpha}^n + K_{\alpha\alpha} + \sum_{\substack{\beta' \neq 0 \\ \nu = \beta'}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\beta'}} J_{\alpha\alpha}(\mathbf{R}_{\beta'})$$

Remarque: $K_{\alpha\alpha}$ est à une intégrale à un centre.

$J_{\alpha\alpha}$ est à une intégrale à deux centres.

Appendice 5

TRANSFORMATION CONFORME

I: DEFINITIONS MATHEMATIQUES

Chemin dans le plan complexe C

On appelle chemin dans C joignant les points z_0 et z_1 une application continue

$$\gamma : \begin{matrix} [a, b] & \rightarrow & C \\ t & \rightarrow & \gamma(t) = z \end{matrix} \text{ telle que } \gamma(a) = z_0, \gamma(b) = z_1$$

L'image de γ dans C, $\gamma([a, b])$, est la courbe de chemin γ .

Fonctions holomorphes

Une fonction complexe $f : U \subset C \rightarrow C$ est dite dérivable en un point z_0 de U si $\lim_{z \rightarrow z_0} \frac{f(z) - f(z_0)}{z - z_0} = f'(z_0)$ existe et est finie.

En d'autres termes f est dérivable en z_0 s'il existe $f'(z_0) \in C$ et ε une fonction continue au voisinage de z_0 telle que $\lim_{z \rightarrow z_0} \varepsilon(z) = 0$, de telle sorte que:

$$f(z) = f(z_0) + (z - z_0) f'(z_0) + \varepsilon(z) |z - z_0| \text{ sur un voisinage de } z_0.$$

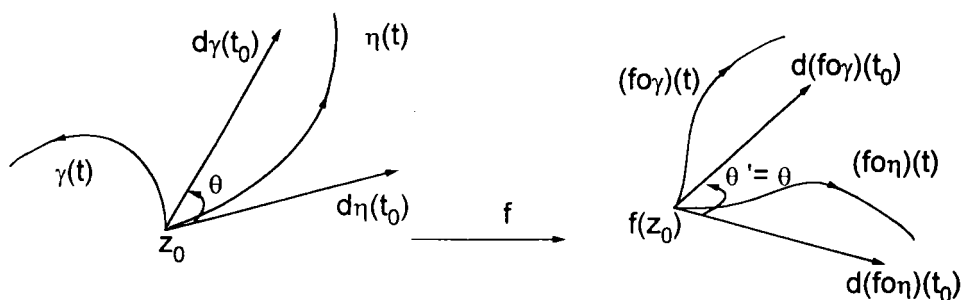
$f : U \subset C \rightarrow C$ est holomorphe sur U si elle est dérivable en tout point de U.

Conformité

Soit f une fonction holomorphe de $U \subset C \rightarrow C$ et γ et $\eta : [a, b] \rightarrow U$ deux chemins différentiables qui se coupent en $z_0 = \gamma(t_0) = \eta(t_0)$ en faisant un angle θ entre eux, alors les images par f de ces chemins se coupent en $f(z_0)$ en faisant le même angle θ .

$$\text{Vecteur tangent au chemin } \gamma \text{ en } z_0 = \gamma(t_0) : d\gamma(t_0) = \begin{pmatrix} \text{Re}(d\gamma(t_0)) \\ \text{Im}(d\gamma(t_0)) \end{pmatrix}$$

$$\text{Vecteur tangent au chemin } \eta \text{ en } z_0 = \eta(t_0) : d\eta(t_0) = \begin{pmatrix} \text{Re}(d\eta(t_0)) \\ \text{Im}(d\eta(t_0)) \end{pmatrix}$$



$$d(f \circ \gamma)(t_0) = f'(z_0) d\gamma(t_0)$$

$$d(f \circ \eta)(t_0) = f'(z_0) d\eta(t_0)$$

$f'(z_0)$ est la dérivée de f au point z_0 .

Rappelons que le produit scalaire de 2 nombres complexes z, w , avec :
 $z = x + i y$, $w = u + i v$ est $\langle w, z \rangle = \operatorname{Re}(w^* z) = xu + yv$

L'angle entre z et w est défini alors comme $\cos \theta = \frac{\langle z, w \rangle}{|z| |w|}$

L'angle entre les deux courbes γ et η au point z_0 sera alors donné par:

$$\cos \theta = \frac{\langle d\gamma(t_0), d\eta(t_0) \rangle}{|d\gamma(t_0)| |d\eta(t_0)|}$$

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= \frac{\langle d(f \circ \gamma)(t_0), d(f \circ \eta)(t_0) \rangle}{|d(f \circ \gamma)(t_0)| |d(f \circ \eta)(t_0)|} \\ &= \frac{\langle f'(z_0) d\gamma(t_0), f'(z_0) d\eta(t_0) \rangle}{|f'(z_0) d\gamma(t_0)| |f'(z_0) d\eta(t_0)|} \\ &= \frac{f'(z_0) f'^*(z_0) \langle d\gamma(t_0), d\eta(t_0) \rangle}{|f'(z_0)| |f'(z_0)| |d\gamma(t_0)| |d\eta(t_0)|} \\ &= \frac{\langle d\gamma(t_0), d\eta(t_0) \rangle}{|d\gamma(t_0)| |d\eta(t_0)|} \\ &= \cos \theta \end{aligned}$$

Transformation conforme

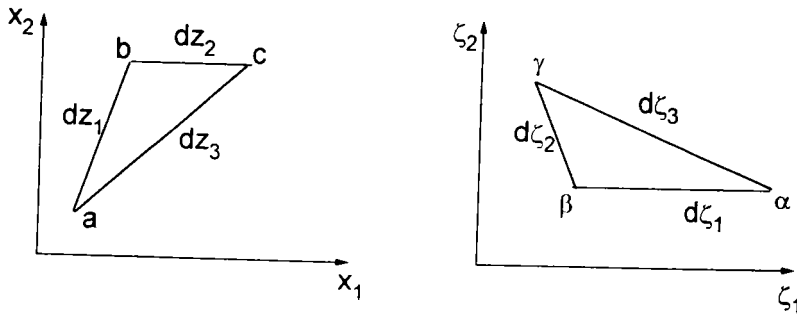
Soit un nombre complexe $z = x_1 + i x_2$ représentant un point d'un chemin du domaine $U \subset \mathbb{C}$ dans le plan $x_1 x_2$.

Soit un autre nombre complexe $\zeta = \xi_1 + i \xi_2$ se déduisant de z par $\zeta = f(z)$.
 f étant une fonction holomorphe de U . A tout point du chemin du plan $x_1 x_2$ correspond un point homologue et un seul dans un chemin du plan $\xi_1 \xi_2$. Le passage d'un chemin à l'autre est appelé transformation conforme.

Considérons trois points infiniment voisins non alignés a, b, c dans le plan x_1x_2 et leurs transformées α, β, γ dans le plan $\xi_1\xi_2$.

La fonction f étant holomorphe $\frac{d\zeta}{dz}$ a une valeur unique en un point tel que a , d'où $\frac{d\xi_1}{dz_1} = \frac{d\xi_2}{dz_2}$. De même en b , $\frac{d\xi_1}{dz_1} = \frac{d\xi_2}{dz_2}$.

Si ces rapports ne sont ni nuls, ni infinis, les deux triangles élémentaires abc et $\alpha\beta\gamma$ sont donc semblables.



La transformation conforme conserve les angles mais pas nécessairement les distances.

II-PASSAGE D'UN PLAN DE GRAPHENE A UN TUBULE PAR UNE TRANSFORMATION CONFORME

On cherche à trouver une transformation conforme permettant de passer d'un plan à un cylindre en s'inspirant des études d'écoulements en mécanique des fluides. On applique ensuite cette transformation au graphène de manière à obtenir un tubule.

On a vu précédemment que tous les atomes de carbone d'un plan de graphène se trouvaient sur des droites parallèles au bord du plan qui constitue la circonférence du tubule. On peut donc considérer qu'un plan de graphène est constitué d'une succession de droites parallèles. De même, on peut considérer qu'un cylindre (tubule de carbone) est composé d'une succession de cercles espacés par les mêmes distances qu'entre les droites du plan. Ainsi, si l'on peut passer d'un segment de droite à un cercle par une transformation conforme, on pourra de même, en conservant les mêmes distances entre les cercles qu'entre les segments de droite, transformer un plan en cylindre.

En se reportant à la mécanique des fluides et notamment à l'étude de l'écoulement sans circulation d'un fluide autour d'un cylindre, on voit que l'on peut

obtenir l'écoulement autour d'un cylindre de rayon a par transformation de l'écoulement autour d'une plaque plane de longueur $4a$.

La relation entre les deux écoulements est:

$$z = \zeta + \frac{a^2}{\zeta}$$

avec $z = x + iy$ et $\zeta = \xi + i\eta$

En utilisant les coordonnées polaires dans le plan $\xi\eta$, l'équation d'un cercle est :

$$\zeta = re^{i\theta} = r(\cos\theta + i\sin\theta)$$

soit

$$\frac{1}{\zeta} = \frac{1}{r}e^{-i\theta} = r(\cos\theta - i\sin\theta)$$

d'où

$$\begin{aligned} z = x + iy &= \zeta + \frac{a^2}{\zeta} = r(\cos\theta + i\sin\theta) + \frac{a^2}{r}(\cos\theta - i\sin\theta) \\ &= \left(r + \frac{a^2}{r}\right)\cos\theta + i\left(r - \frac{a^2}{r}\right)\sin\theta \end{aligned}$$

et, en égalant les parties réelles et imaginaires, on obtient :

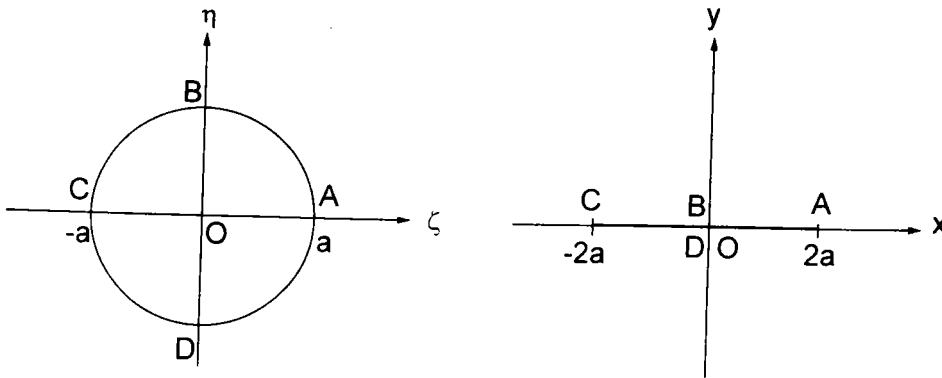
$$\begin{aligned} x &= \cos\theta\left(r + \frac{a^2}{r}\right) \\ y &= \sin\theta\left(r - \frac{a^2}{r}\right) \end{aligned}$$

relations qui équivalent à $z = \zeta + \frac{a^2}{\zeta}$ et qui permettent de montrer qu'un cercle de rayon $r = a$ se transforme en un segment de droite de longueur $4a$.

En effet, si $r = a$ les relations deviennent:

$$\begin{aligned} x &= 2a \cos\theta \\ y &= 0 \end{aligned}$$

or, pour décrire le cercle, θ varie de 0 à 2π d'où $-2a \leq x \leq 2a$, donc la longueur du segment sera égale à $4a$.



Cette transformation consiste à "aplatir" le cercle de manière à former un segment de droite.

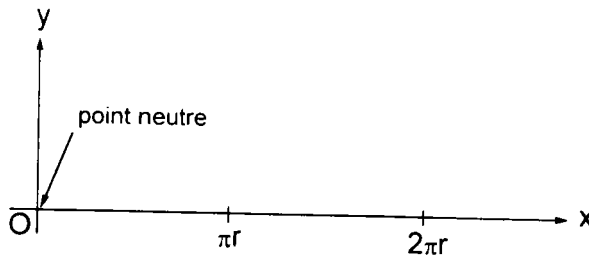
Le problème est que les atomes de carbone se trouvant sur la partie supérieure du cercle vont se superposer avec ceux situés sur la partie inférieure lors du passage du cercle au segment de droite, comme les points B et D sur la figure.

Ceci n'est physiquement pas possible : cette transformation n'est donc pas convenable.

Pour passer d'un plan de graphène à un tube de carbone, on cherche à transformer un plan en cylindre, donc un segment de droite en cercle.

Lors de la transformation du plan en cylindre, on va courber le plan suivant un axe qui constituera une ligne neutre : cette ligne ne subira aucune déformation pendant la transformation. De même, lors du passage du segment de droite au cercle, on aura un point neutre fixe.

Plaçons le point neutre (extrémité du segment) au centre du repère.

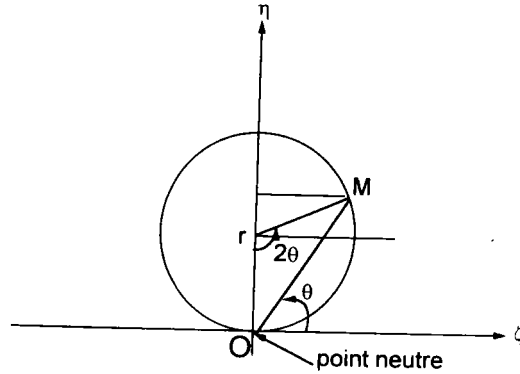


Par simplification, on a placé le segment sur l'axe des x .

Le segment de droite a pour équation : $z = x + iy = x$, avec $0 \leq x \leq 2\pi r$ puisque la longueur du segment doit être égale à la circonférence du cercle.

r = rayon du cercle .

Pour le cercle, plaçons le point neutre au centre du repère dans le plan complexe $\xi\eta$.



$$0 \leq \theta \leq \pi$$

Cherchons l'équation de ce cercle dans le plan $\xi\eta$ en utilisant les coordonnées polaires.

Coordonnées d'un point M se trouvant sur le cercle :

$$\begin{aligned}\xi &= r \cos(2\theta - \frac{\pi}{2}) = r \sin 2\theta \\ \eta &= r + r \sin(2\theta - \frac{\pi}{2}) = r - r \cos 2\theta \\ \zeta &= \xi + i\eta = r \sin 2\theta + ir(1 - \cos 2\theta) \\ &= 2r \sin \theta \cos \theta + i2r \sin^2 \theta \\ &= 2r \sin \theta (\cos \theta + i \sin \theta) \\ &= 2r \sin \theta e^{i\theta}\end{aligned}$$

L'équation du cercle dans le plan $\xi\eta$ est :

$$\zeta = 2r \sin \theta e^{i\theta}$$

Dans le plan $\xi\eta$, θ varie de 0 à π pour décrire le cercle.

Dans le plan xy , x varie de 0 à $2\pi r$ pour décrire le segment.

Pour passer du segment de droite au cercle, il faut donc trouver une relation entre θ et x .

Le point $x = 0$ sur le segment doit correspondre à $\theta = 0$ sur le cercle.

Le point $x = 2\pi r$ sur le segment doit correspondre à $\theta = \pi$ sur le cercle.

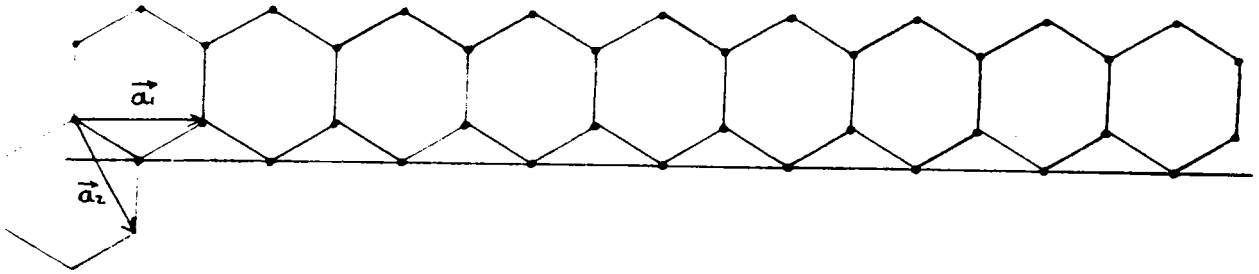
Le point $x = \pi r$ sur le segment doit correspondre à $\theta = \frac{\pi}{2}$ sur le cercle.

On trouve la relation $\theta = \frac{x}{2r}$ que l'on remplace dans l'équation du cercle.

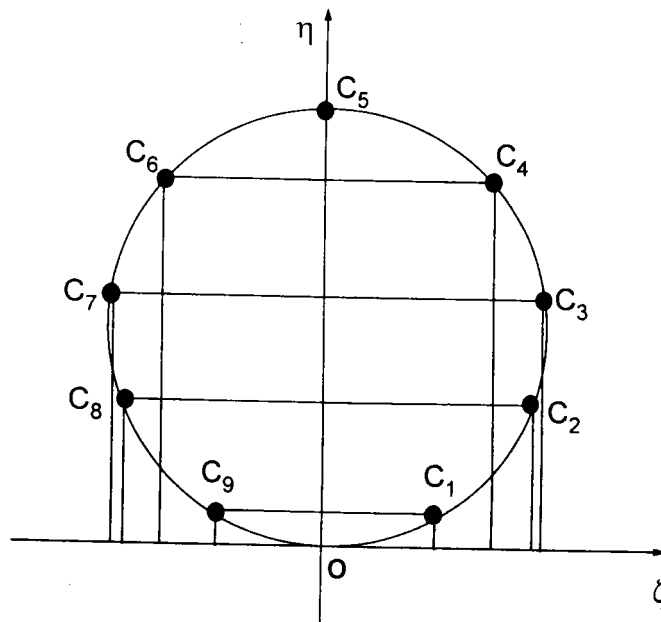
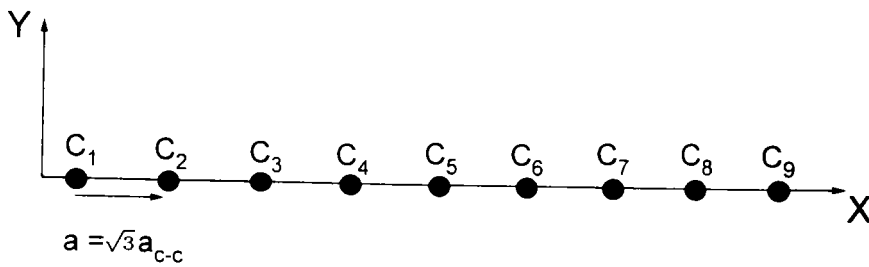
Ainsi, en partant d'un segment de droite d'équation $z = x + iy = x$, on arrive à un cercle d'équation $\zeta = \xi + i\eta = 2r \sin\theta e^{i\theta}$ en utilisant la transformation :

$$\zeta = 2r \sin\left(\frac{z}{2r}\right) e^{i\frac{z}{2r}}$$

Exemple d'un tubule zig-zag (9,0) .



Transformation de la première rangée d'atomes.



$$\text{Rayon du tubule : } r_t = \frac{d_t}{2} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \Rightarrow r_t = \frac{9\sqrt{3}}{2\pi} a_{c-c}$$

$$\xi = r_t \sin\left(\frac{x}{r_t}\right)$$

$$\eta = 2r_t \sin^2\left(\frac{x}{2r_t}\right)$$

$$C_1 : \begin{pmatrix} x = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq 0.85a_{c-c} \\ \eta \simeq 0.15a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_2 : \begin{pmatrix} x = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq 2.15a_{c-c} \\ \eta \simeq 1.24a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_3 : \begin{pmatrix} x = \frac{5\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq 2.44a_{c-c} \\ \eta \simeq 2.91a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_4 : \begin{pmatrix} x = \frac{7\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq 1.59a_{c-c} \\ \eta \simeq 4.38a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_5 : \begin{pmatrix} x = \frac{9\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq 0 \\ \eta \simeq 4.96a_{c-c} \end{pmatrix}$$

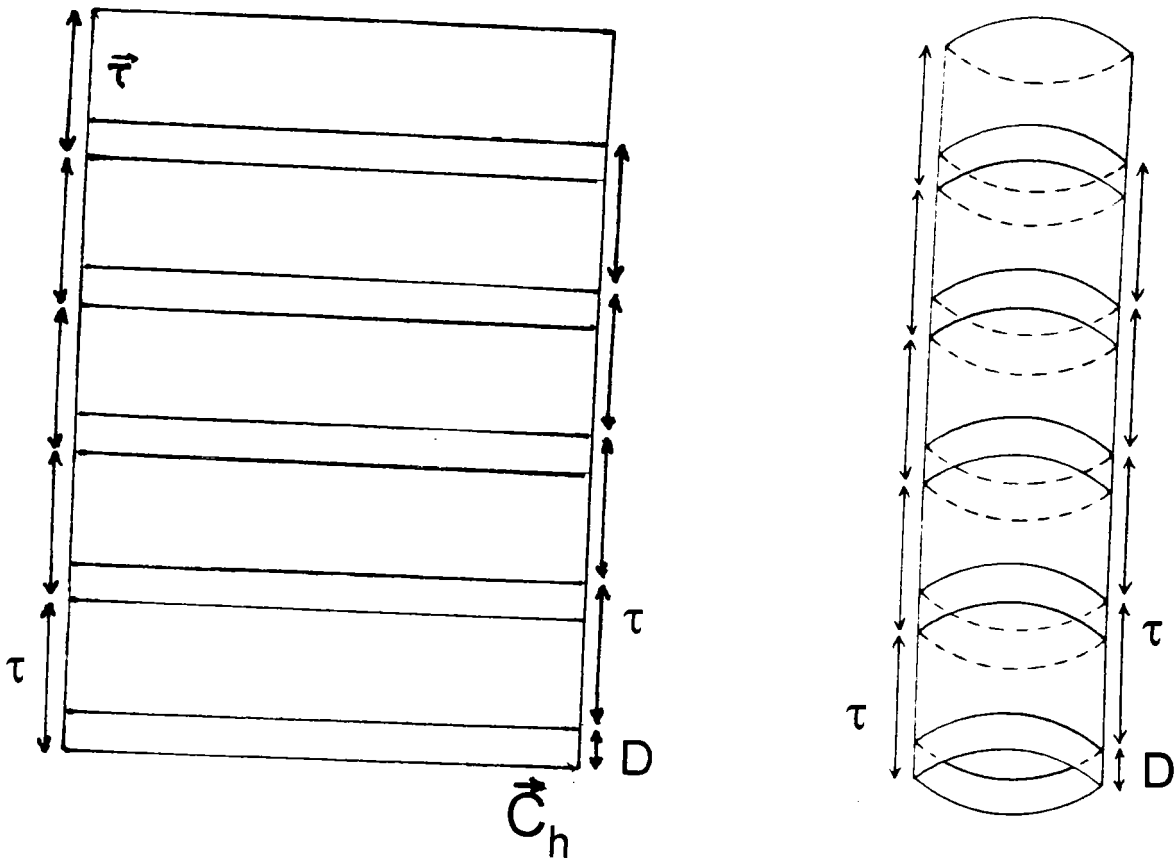
$$C_6 : \begin{pmatrix} x = \frac{11\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq -1.59a_{c-c} \\ \eta \simeq 4.38a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_7 : \begin{pmatrix} x = \frac{13\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq -2.44a_{c-c} \\ \eta \simeq 2.91a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_8 : \begin{pmatrix} x = \frac{15\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq -2.15a_{c-c} \\ \eta \simeq 1.24a_{c-c} \end{pmatrix}$$

$$C_9 : \begin{pmatrix} x = \frac{17\sqrt{3}}{2}a_{c-c} \\ y = 0 \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \xi \simeq -0.85a_{c-c} \\ \eta \simeq 0.15a_{c-c} \end{pmatrix}$$

En transformant de la même manière les autres rangées de carbone en cercles et en conservant les mêmes distances entre les cercles qu'entre les droites, on passe du plan de graphène au tubule par une transformation conforme.



RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire est une étude théorique sur la structure électronique de nanotubes carbonés. L'objectif est de comprendre les modifications induites par la déformation d'un plan de graphène en un tube (cylindre) et les conséquences qu'induit cette transformation conforme sur les propriétés électroniques. Nous étudions le processus de passage d'un métal à un semi-conducteur.

A partir du modèle du graphène, en ajoutant un potentiel approprié de déformation à l'Hamiltonien graphitique, nous avons appliqué la méthode de liaisons fortes aux nanotubes. Suivant les directions unidimensionnelles permises par la condition aux limites, nous avons pu tracer les bandes d'énergie des nanotubes et évaluer les valeurs des gaps créés suite à cette déformation. Ces gaps varient en fonction des rayons des tubes, et tend vers zéro quand le rayon est grand.

Nous avons donc montré que suite à cette perturbation subie par les électrons de liaison carbone-carbone du plan de graphène lors de l'enroulement, ce système métallique passe à un système semi-conducteur à gap faible ou moyen. Notre étude n'a pu être appliquée qu'aux nanotubes à paroi unique: le modèle dérivé de celui du graphène ne permet pas l'étude de la structure électronique des nanotubes à parois multiples, ou de multicouches.

La validité de notre méthode théorique est confortée par le fait que nos résultats sont en bon accord avec ceux donnés par des mesures expérimentales.

Des perspectives pour l'avenir sont regroupées dans la conclusion générale de cette thèse.

Mots clés: graphène, nanotubes carbonés, structure électronique, symétrie, transformation conforme, potentiel de déformation.

ABSTRACT

This work presents theoretical investigations on carbon nanotubes and specially the electronic structure. The aim is to understand the changes in the electronic properties of carbon nanotubes induced by the deformation of graphene and the transition process metal-semiconductor.

The tight-binding method in the graphene model is applied to carbon nanotubes taking into account the deformation potential characterizing the conformal transformation of graphene to tubes. Band energies are plotted along allowed one dimensional directions satisfying the boundary conditions and the energy gap values are evaluated. These values vary in function of the tube's radius and tend to zero when the radius is important.

It has been found that there are still two classes of nanotubes: semiconductors showing small or large band-gaps depending on the conformation of the tubes. Our study is limited to single-shell nanotubes, this is the limitation of the graphene model. It is not adapted for multi-shell nanotubes.

Our method gives results in good agreement with experimental values.

Future prospects are given in the general conclusion of this thesis.

Key Words- Graphene, carbon nanotubes, electronic structure, symmetry, conformal transformation, deformation potential.