



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCCEN

THESE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES-DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour L'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialités : Physique des nanomatériaux

Par :

Mr BOUMIA LAKHDAR

Sur le thème

LES PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES NANOTUBES EN CARBONE

Soutenu publiquement 2016/2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r G.MERAD	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^r A.Benzair	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas	Directeur de thèse
M ^r A.Houari	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M ^r B.Lasri	Professeur	Université de Saida	Examineur
M ^r M.Doui-Aici	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas	Examineur

Laboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux, Unité de Recherche Matériaux et Energies
Renouvelables(LEPM), Université Abou-Bekr Belkaid B.P119, 13000 Tlemcen, Algérie

Dédicace

Je dédie ce travail de thèse de doctorat à :

Ma chère mère et l'âme de mon cher père

Ma chère femme et mon fils Madani Louay

Mes enseignants depuis l'école primaire

Tous mes amis (es) surtout mon ami et frère Dr Benouis Mimoun.

Remerciements

Je remercie d'abord Monsieur le Directeur du « laboratoire d'étude et prédiction de matériaux, unité de recherche matériaux et énergies renouvelables » de l'université de Tlemcen, le Professeur MERAD Ghouti qui m'a ouvert son laboratoire pour me faciliter le travail de ma thèse dans de bonnes conditions et sans aucun obstacle pendant toutes les années de sa préparation ainsi que tous les membres de jury Professeur HOUARI Ahmed de l'université de Tlemcen, Professeur LASRI Boumediene de l'université de Saida, sans oublier de remercier le professeur DOUI-AICI Mohamed de l'université de Sidi Bel Abbès.

Je remercie mon Directeur de thèse, Professeur BENZAIER Abdelnour pour l'intérêt continu porté à mon travail, pour ses conseils avisés et d'avoir dirigé mon travail. Je lui exprime mon plus vif respect de m'avoir accordé sa confiance ainsi qu'une autonomie précieuse à la réalisation de ce travail.

Un grand remerciement à Monsieur le Pr Tounsi qui m'a beaucoup aidé et tous les membres du « laboratoire matériaux et hydrologie, université de Sidi Bel Abbès, faculté de technologie », sans oublier de citer le Pr Adda Bedia Al Abbès et mon ami et frère Dr Heireche.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mon parcours.

Enfin, je ne peux pas oublier de remercier l'université de Tlemcen et à travers elle, la ville des sciences et scientifiques depuis des siècles « Tlemcen ».

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé.	
Introduction Générale.....	1

Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone

I.1 Introduction.....	3
I.2 Les différentes formes traditionnelles du carbone.....	4
I.2.1 Le Diamant.....	4
I.2.2 Le graphite.....	4
I.2.3 Les autres types de carbone dans la nature.....	5
I.3 Les nouvelles formes de carbone.....	5
I.3.1 Les fullerènes et dérivés.....	5
I.3.2 Les nanotubes multifeuillets (MWNT).....	7
I.3.3 Les nanotubes monofeuillets ou monoparois.....	9
I.4 Un résumé sur les différentes structures possibles des nanotubes.....	10
I.4.1 Hybridation du carbone et liaisons moléculaires.....	10
I.4.2 Structures du nanotube de carbone.....	12
I.5 Les propriétés des nanotubes de carbone.....	16
I.5.1 Les propriétés physiques.....	16
I.5.1.1 Les propriétés mécaniques.....	16
I.5.1.2 Les propriétés thermiques.....	16
I.5.1.3 Les propriétés électroniques.....	17
I.5.1.4 Propriétés optiques.....	18
I.6 Propriétés supraconductrices.....	20
I.7 Propriétés de capillarité.....	20
I.8 Propriétés de forme.....	20
I.9 Anisotropie des nanotubes et alignement.....	20
Conclusion.....	25

CHAPITRE II : LES METHODES DE FABRICATION DES NANOTUBES DE CARBONE

II.1 Les méthodes de production des nanotubes de carbone.....	26
II. Introduction.....	26
II.1.1 Procédés « haute température ».....	26
II.1.1.a Principe de la synthèse par arc électrique.....	26
II.1.1.b Principe de la synthèse par ablation laser.....	27
II.1.1.c Mécanismes de croissance.....	28
II.2 Possibilités et limites des procédés dits « haute température ».....	29
II.3 Procédés « basse température ».....	29
II.4 Risques et préventions.....	30
II.4.1 Risques.....	30
II.4.2 Préventions.....	32
II.5 Applications.....	33
II.6 conclusion.....	36

CHAPITRE III. METHODES AB INITIO

III.1 Introduction.....	37
III.2 Formalisme de la mécanique quantique non relativiste.....	37
III.2.1 Equations de Schrödinger	37
III.2.2 Minimisation de l'énergie.....	39
III.2.3 Approche usuelle.....	40
III.2.4 Des fonctions d'ondes à la fonctionnelle de densité.....	40
III.3 La DFT en tant que théorie à N corps.....	41
III.3.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	41
III.4 La DFT en tant que théorie effective à un corps.....	42
III.4.1 La DFT en pratique.....	42
III.5 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO.....	45
III.6 les calculs pour les structures possibles des NTC mono, bi et triple-parois.....	49
III.7 Dynamique moléculaire.....	49
III.7.1 Forces (et potentiels/énergies).....	51
III.7.2 Simulation numérique.....	52
III.7.3 Les équations du mouvement.....	53
III.7.4 Le contrôle de la température.....	54
III.8 méthode de Monte carlo.....	55
III.9 Conclusion.....	56

CHAPITRE IV. MODELES DES MILIEUX CONTINUS(MMC) ET FORMULATIONS

III.1.Introduction.....	57
III.2.Les conditions de calcul d'échelle.....	57
III.3.Modèle Euler- Bernoulli.....	57
III.4.Modèle Timoshenko.....	59
III.4.1.Principe de la théorie.....	59
III.4.2.Inertie Rotatoire.....	63
III.5.le modèle élastique nonlocal de nanotubes de carbone double paroi avec l'effet de la température.....	64
III.6.Structure atomique du nanotube de carbone monoparoi (SWCNT).....	70
III.7.Structure atomique de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNTs).....	71
IV.8Conclusion	75

Chapitre V.RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction	76
V.2 Données	76
V.3 Conclusion	84
Conclusion Générale	85
Références	

Liste des figures

Chapitre I

Figure. I.1. <Structure du Diamant>.....	4
Figure. I.2 <Structure du graphite hexagonal>.....	5
Figure. I.3. Fullerène C ₆₀	6
Figure. I.4 les différents types de fullerènes.....	7
Figure. I.5 Nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission.....	7
Figure. I.6. Enroulement des feuillets de graphène et MWNT.....	8
Figure. I.7. structures possibles des MWNT.....	9
Figure I.8. Nanotube de carbone monofeuillet SWNT.....	9
Figure. I.9. Structure d'un plan de graphène en deux dimensions.....	10
Figure. I.10. Hybridation du carbone et liaisons moléculaires	11
Figure. I.11. Du plan de graphène au nanotube.....	12
Figure. I.12.a. Formation d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène.....	13
Figure. I.12.b. les nanotubes de carbone mono-feuillet sous forme de faisceaux.....	13
Fig.I.13.a Les différents types d'enroulements de nanotubes de carbone.....	14
Figure I.14.b nanotubes de carbone type zigzag et armchair.....	14
Figure I.15 Les indices chiraux n et m définissent l'hélicité du nanotube de carbone.....	15
Figure. I.16 Elasticité du SWNTC.....	16
Figure. I.17 (a) Représentation schématique des transitions excitoniques entre les singularités de Van Hove pour un nanotube semi-conducteur.....	19
Figure.I.18. Modèles possibles de croissance pour des MWNTs formés sur des nanoparticules de fer insérées dans une silice mésoporeuse.....	21
Figure.I.19. Méthode d'orientation décrite par de Heer et coll.....	22

CHAPITRE II

Figure.II.1. Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique.....	26
Figure. II.2. Schéma de principe de l'arc électrique.....	27
Figure.II.3. Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.....	28
Figure.II.4. Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).....	30
Figure.II.5 le tissu pulmonaire de souris	31
Figure.II.6. Combinaison complète de protection.....	32
Figure.II.7. Coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semi-conductrice).....	33

Figure.II.8. Ecran plat à effet de champ utilisant des nanotubes de carbones monocouches comme émetteur d'électrons.....	34
Figure.II.9. Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique..	35

CHAPITRE III

Figure.III.1 – Mise en œuvre algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.....	39
Figure III.2 L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées.....	44
Figure.III.3. Exemple de maille élémentaire pour un SWNT (10,10).....	46
Figure.III.4. Exemple de paroi déployée pour un SWNT (10,10).....	46
Figure.III.5. caractère quantique des ondes électroniques autour de la circonférence du nanotube.....	48
Figure.III.6. Différents alignements entre un cône de dispersion en un point K et un vecteur d'onde autorisé k	49

CHAPITRE IV

Figure.IV.1 -Vibration transversale d'un nanotube de carbone.....	57
Figure.IV.2 -Notation et géométrie d'un élément du modèle Euler-Bernoulli.....	68

Liste des tableaux

CHAPITRE III

Table.III.1 Rayons théoriques de NTC monoparois, si la distance interatomique (d_{c-c}) est de 0,142 nm.....	45
---	----

CHAPITRE V

Table V. 1: listes des valeurs des modules d' Young pour différentes chiralités en utilisant la simulation de la MD.....	77
---	----

Table V. 2: listes des valeurs des rapports de fréquence (χ_N) pour différentes chiralités, nombre de mode de vibration (N) et les rapports (L/d) du nanotube de carbone en utilisant le modèle nonlocal de Timoshenko quand la valeur du paramètre d'échelle est égale à ($e_0 a = 2nm$).....	83
--	----

Résumé :

Dans ce travail, les propriétés physiques et dynamiques des nanotubes de carbone monoparois (SWCNT) sont étudiées en considérant les effets d'échelle. En se basant sur la théorie nonlocal d'élasticité et le principe de la dynamique moléculaire, les équations des mouvements sont déterminées. Les effets du paramètre d'échelle, le nombre de modes de vibration, la chiralité des nanotubes de carbone et le rapport de dimension sur les caractéristiques dynamiques des SWCNT_s sont discutés. Les résultats obtenus ont montré une dépendance significative des fréquences naturelles sur les paramètres étudiés .ce travail représente une contribution dans la conception physique des nanostructures.

Mots clés : NTC monoparois, chiralité, paramètre d'échelle, vibration, D.M, élasticité non-local.

Abstract

In this work, the dynamic properties of single-walled carbon nanotube (SWCNT) with small scale effects are studied. Based on the nonlocal continuum theory and the Timoshenko beam model, the equations of motion are derived. The influences of scale coefficients, the vibrational mode number, the chirality of carbon nanotube and the aspect ratio on the vibrational characteristics of the SWCNTs are discussed. Results indicate significant dependence of natural frequencies on the chirality of single-walled carbon, the small-scale parameter, the vibrational mode number and aspect ratio. These findings are important in mechanical design considerations of devices that use carbon nanotubes.

Keywords: Single-walled carbon nanotubes; chirality; small-scale effect; vibration; Non-local elasticity.



Introduction Générale

Introduction générale

Depuis la découverte des nanotubes de carbone par Iijima [1 ; 2], les nanostructures sont de plus en plus utilisées en raison de leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques supérieures [3 ; 4]. Autres études ont montrée qu'ils ont de bonnes propriétés de sorte qu'ils peuvent être utilisés pour la nanoélectronique, nano-outils et nanocomposites [5 ; 6]. En raison des difficultés rencontrées dans les méthodes expérimentales pour prévoir les réponses des nanostructures dans différentes conditions de chargement, des simulations de la dynamique moléculaire (MD) sont utilisées. Cette approche représente la dynamique d'atomes ou de molécules des matériaux par une discrète solution des équations classiques de Newton du mouvement. Mais le problème de calcul est que les étapes de temps impliquées dans les simulations (MD) sont limitées par les modes de vibration des atomes [7]. Jin et al. [8] utilisé (MD) et de l'approche de force constant et signalé le module de Young des (SWCNTs) d'environ 1236 ± 7 GPa. Cornwell et Wille [9] ont utilisé la (MD) avec le potentiel Tersoff-Brenner [10] pour obtenir le module de Young des (SWCNTs) et qui est égale à environ 0,8 TPa.

Les méthodes de la mécanique des milieux continus sont souvent utilisées pour étudier certains problèmes physiques à l'échelle nanométrique [11 ; 12]. Récemment, l'approche de la mécanique des milieux continus a été largement utilisée avec succès pour étudier les réponses des nanostructures, comme la statique [13 ; 14], le flambage [15 ; 16], libre vibration [19 ; 20], la propagation des ondes [21 ; 25] et l'analyse thermo-mécanique de (NTC) [22]. Yakobson et al. [29] utilisent un modèle de coque de milieu continu qui prédit le flambage d'un seul nanotube de carbone et leurs résultats sont comparés avec les simulations de dynamique moléculaire. Harik [30] a rapporté les gammes d'applicabilité pour le modèle de faisceau des milieux continus dans la mécanique des nanotubes de carbone et des nanotiges.

La majorité des théories structurelles sont calculées en utilisant les hypothèses de comportement que la contrainte à un point ne dépend que de la déformation en ce même point. D'autre part, la théorie de l'élasticité nonlocal, avancée par Eringen [31 ; 32], est basée sur l'hypothèse que la contrainte en un point est une fonction de déformations à tous les points du milieu continu. Peddieson et al [33], Zhang et al [17], Wang [20], Wang et al [13], Lu et al [37 ; 38] et Heireche et al [25 ; 26] ont utilisé l'élasticité nonlocal des équations constitutives pour étudier les vibrations et flambage des NTC.

Dans ce travail, une théorie nonlocal de modèle de Timoshenko est proposée pour la propagation des ondes dans les nanotubes de carbone monoparois. Le module de Young de

Introduction générale

SWCNT est prédit à l'aide de la simulation de la dynamique (MD) réalisée par Bao et al [39]. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux existants. La caractéristique de propagation de l'onde transversale (NTC) est étudiée et les effets de paramètre de la petite échelle et chiralité des nanotubes de carbone sont discutés. Le travail devrait être utile dans la conception et l'application de la nanoélectronique et des dispositifs de nanoélectromécaniques. Mon thème de mémoire de doctorat consiste à présenter une méthodologie simple pour analyser la réponse des nanotubes monoparois dans le cas de la vibration libre pour différents paramètres. Dans le premier chapitre, nous avons fait une généralité sur les différents types de nanotubes de carbone, pour essayer de donner un petit aperçu sur le monde des nanotubes, leurs différentes propriétés, structures ainsi que leurs procédures de fabrication. Dans le deuxième chapitre, nous avons parlé des différentes théories de la dynamique moléculaire (DM).Après, on a essayé de parler, dans le troisième chapitre, des modèles utilisés pour étudier ces nanomatériaux qui sont le modèle d'Euler-Bernoulli et le modèle de Timoshenko de la théorie élastique nonlocal, après nous avons fait des développements mathématiques détaillés pour démontrer les équations utilisées dans le calcul des différents phénomènes physiques. Dans le dernier et quatrième chapitre, nous avons illustrés les différents graphes qui montrent les effets du paramètre d'échelle ainsi que celui de la chiralité, le nombre de mode de vibration et le paramètre de dimension longueur/diamètre du swcnt, sans oublier de faire une modeste discussion sur ces graphes.

Chapitre I

Généralités

Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone :**I.1 Introduction :**

Les nanotubes de carbone sont le plus grand terrain de l'évolution du monde de la nanotechnologie vue les vastes recherches connues en ce monde nouveau et révolutionnaire de toutes les sciences dans les deux dernières décennies. Le nanotube est un feuillet de graphite formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal comme un nid d'abeilles, et enroulé sur lui-même. Son diamètre est de l'ordre nanométrique (un milliard de fois moins que l'unité internationale : le mètre) et sa longueur peut mesurée plusieurs micrometres. Le nanotube de carbone est cent mille fois plus fin que le cheveu mais cent fois plus résistant et six fois plus léger que l'acier. Aussi, nous pouvons citer d'autres avantages liés à ce type de matériaux révolutionnaire de la science nouvelle, comme par exemple sa flexibilité, sa conductivité, ainsi que ses propriétés mécaniques, électroniques et thermiques. A chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène constituée de soixante atomes de carbone, son diamètre est d'environ un nanomètre et elle est formée d'hexagone et de pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique.

Les vibrations structurales sont très indésirables puisqu'elles peuvent causer des problèmes tels que la fatigue structurale, la transmission des vibrations à d'autres systèmes, le bruit interne ou externe dû au rayonnement acoustique, etc. Néanmoins, il est possible de limiter leurs effets grâce, fondamentalement, à trois types de techniques de réduction de vibrations. La première est la technique d'annulation (ou suppression), utilisée surtout pour éliminer le bruit engendré par la vibration et non la vibration elle même, se fait par la production d'une source de bruit secondaire émettant le négatif du bruit primaire afin d'aboutir à une annulation des deux sources. La seconde est l'isolation qui consiste à éviter la transmission des vibrations d'un système à un autre sans pour autant éliminer les vibrations du système émetteur.

D'un point de vue historique, Rayleigh fut l'un des premiers en 1877, Lord Rayleigh a formulé la théorie des vibrations telle qu'on la connaît aujourd'hui. Il a introduit le concept fondamental d'oscillations d'un système linéaire autour d'une position équilibre, et la notion de fréquences et de modes propres, montrant leur existence pour des systèmes discrets ou continus. Ensuite, au cours des années 20, les besoins de structures légères en aéronautique ont permis de développer l'étude des problèmes de vibration et de dynamique. Il s'agissait entre autres de prédire le comportement aéroélastique des avions.

Ainsi pendant une quarantaine d'années, on développa des méthodes plutôt analytiques avec des structures définies par un petit nombre de degrés de liberté. Puis, la naissance et le développement de l'informatique au cours des années soixante a entraîné l'apparition des

méthodes matricielles puis le développement de codes éléments finis, s'adaptant à l'augmentation constante de la taille des systèmes traités. Ainsi on est aujourd'hui capable d'élaborer des modèles numériques performants pour prédire le comportement de structures en dynamique. De même, l'informatique a beaucoup apporté au traitement de résultats expérimentaux, avec entre autres le développement de techniques d'analyse modale depuis 1960 et celui de logiciels dédiés à l'analyse vibratoire expérimentale de structures.

De nombreux ouvrages traitent du thème de la dynamique et des vibrations linéaires, entre autres celui de Geradin et al, 1993, avec en introduction une bibliographie importante sur le sujet. On peut également citer Fertis (1995) ou encore Timoshenko (1939), Den Hartog (1960), Meirovitch (1967).

I.2 Les différentes formes traditionnelles du carbone :

I.2.1 Le Diamant :

Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans ce matériau, les atomes sont en état d'hybridation sp^3 , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant, comme le diamant hexagonal, mais la structure la plus courante est de loin le diamant cubique faces centrées avec un paramètre de maille 0.356 nm, et une distance interatomique de 0.154nm. (Voir figure. I.1).

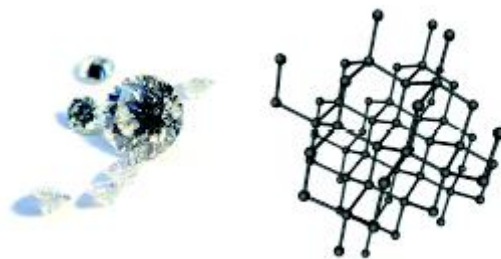


Figure. I.1. <Structure du Diamant>. [47]

I.2.2 Le graphite :

Le graphite représente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation sp^2 , formant un réseau hexagonal de paramètres de maille 0.243 nm, la longueur de liaison C-C étant de 0.142 nm. Il existe deux façons d'empiler les feuillets ou les plans de graphène sur eux-mêmes, résultants en deux formes cristallines différentes de graphite.

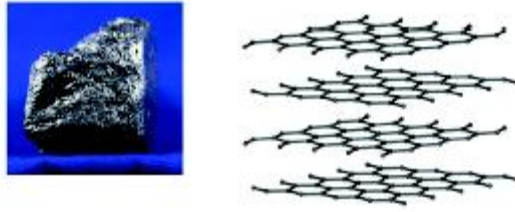


Figure. I.2<Structure du graphite hexagonal>. [47].

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal. Les plans de graphène sont empilés comme sur la figure. I.2. La distance inter-feuillets est de 0.335 nm.

L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont aussi ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent.

Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible.

I.2.3 Les autres types de carbone dans la nature :

Il en existe aussi d'autres types de carbone mal structurés comme le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone présentant des états d'hybridation sp^2 et sp^3 . À l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il est présent dans les particules des couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Aussi par dépôt de plasma, on obtient le carbone amorphe synthétisé sous formes de couches minces. Il sert de revêtement, apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection. On peut rencontrer le carbone sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, en perdant l'ordre orientationnel et en augmentant la distance inter-feuillets. Pour le différencier des graphite hexagonal et rhomboédrique, on parle de graphite turbostratique.

I.3 Les nouvelles formes de carbone :

I.3.1 Les fullerènes et dérivés :

L'élément de base de graphite et qui sert à la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'héxagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone. L'ajout d'un

pentagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aura inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plane.

En 1985, Kurl, Kroto et Smally, ont réussi à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule renfermée sur elle-même comme une cage a la forme d'un icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure est alors constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones. (Voir fig. I.3).

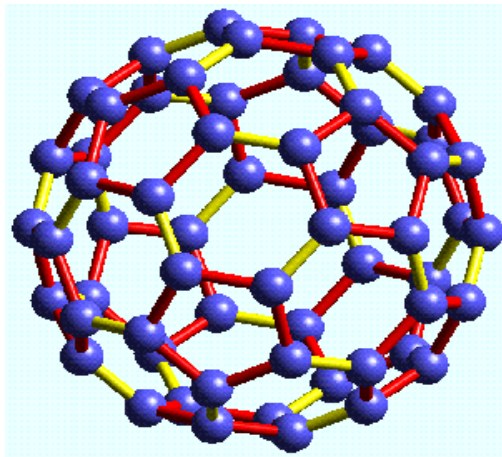


Figure. I.3. Fullerène C_{60} . [55]

Cette nouvelle molécule a été appelée buckminsterfullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. buckminster Fuller. Depuis le nom à évoluer. Le fullerène C_{60} est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes. Les fullerènes doivent obéir à de fortes conditions de stabilité chimique ; toutes les structures géométriquement possibles n'existent donc pas. Les fullerènes les plus connus les C_{60} et C_{70} , mais il existe également des C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} ...

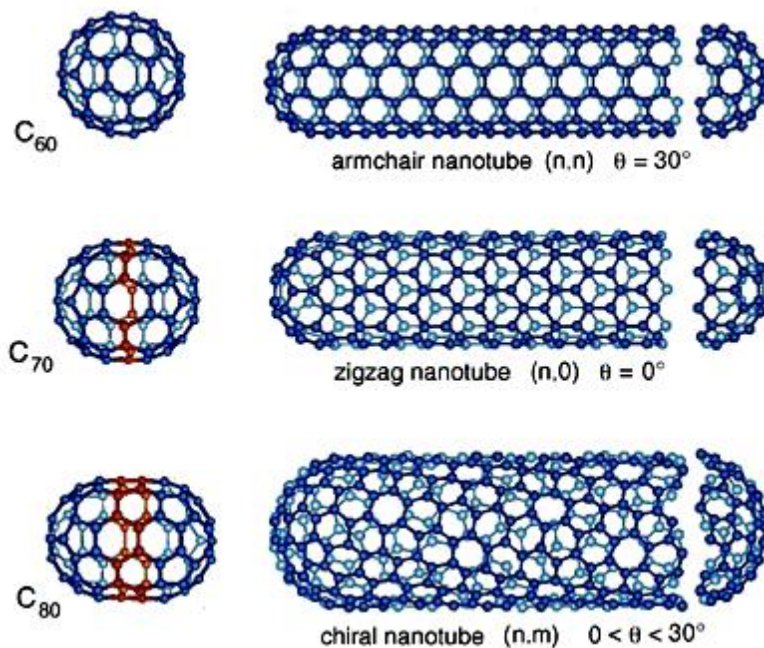


Figure. I.4 les différents types de fullerènes.

I.3.2 Les nanotubes multifeuillets (MWNT) :

On obtient ces formes de carbone dans le produit d'évaporation de graphite par arc électrique. Ainsi, on obtient des structures graphitiques unidimensionnelles baptisées nanotubes multifeuillets. (Multi Wall nanotubes).

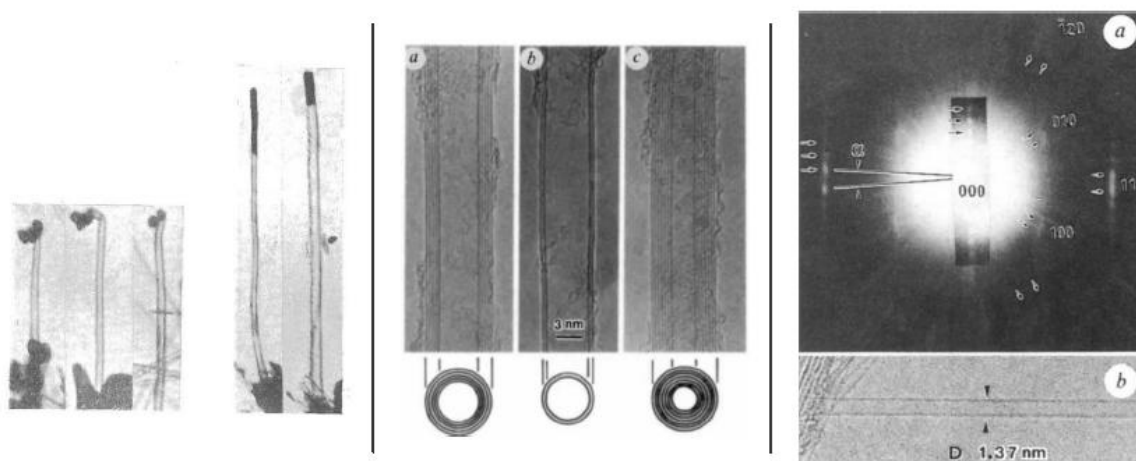


Figure I.5 Nanotubes de carbone en microscopie électronique à transmission.

Gauche : clichés de 1952 de ce qu'il semble être des nanotubes à multiples parois d'environ 50 nm de diamètre. Reproduit de Radushkevich et Lukyanovich (1952). Centre : clichés de 1991 montrant des nanotubes à multiples parois. Reproduit avec la permission de

Macmillan Publishers Ltd : Nature, ©1991. Droite : clichés de 1993 montrant un nanotube monoparoi (bas), ainsi qu'un patron de diffraction (haut). Reproduit avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : [49].

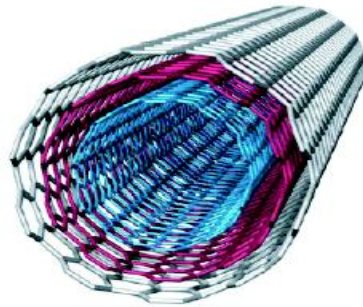


Figure. I.6.Enroulement des feuillets de graphène et MWNT. [55].

Les nanotubes de carbone sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles mêmes de manière à former des cylindres (Voir figure. I.4.) .Le diamètre du plus petit nanotube de carbone interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillets est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

L'empilement des différentes couches graphitiques des nanotubes de carbone est aléatoire .Aussi, La distance moyenne inter-feuillets est de l'ordre de 0.344nm. Mais, on rappelle que cette dernière structure de nanotubes de carbone n'est la seule possible .Ainsi certaines études expérimentales laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin .D'autres études suggèrent, surtout dans le cas de gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des nanotubes multifeuillets, les nanotubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe ,tandis que les nanotubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin .Enfin, une étude postérieure montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée (voir figure I.5) .

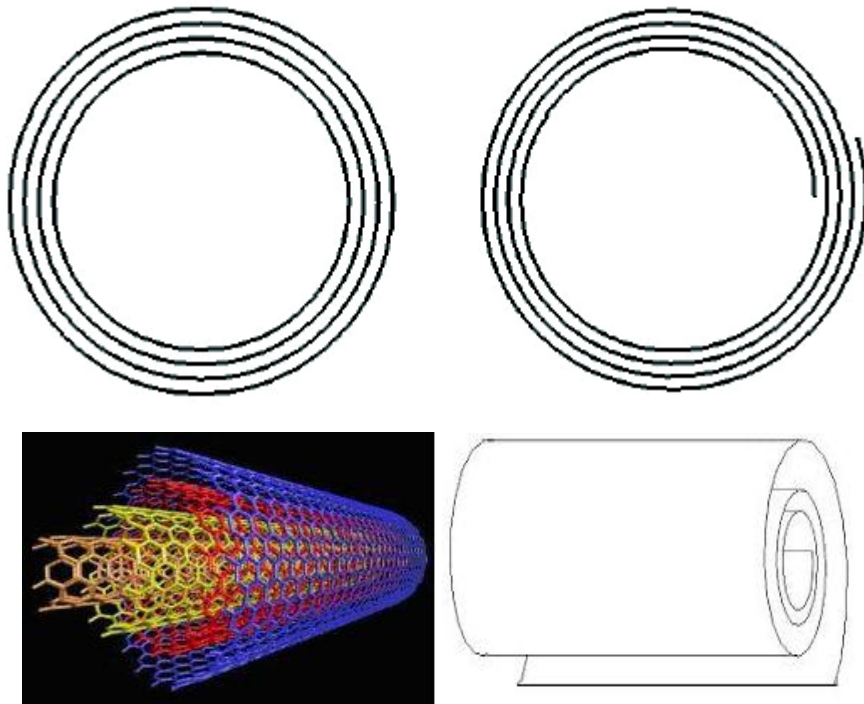


Figure. I.7.structures possibles des MWNT. (Gauche : type poupée russe, Droite : type de rouleau de parchemin.).[55]

I.3.3 Les nanotubes monofeuillets ou monoparois :

Ce genre de nanotubes de carbone a été découvert en parallèle par les deux savants Béthune et Iijima en 1993. un nanotube de carbone monofeuillet est une feuille de graphène enroulée sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp^2 . Le nanotube de carbone ainsi formé présente deux extrémités qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé.

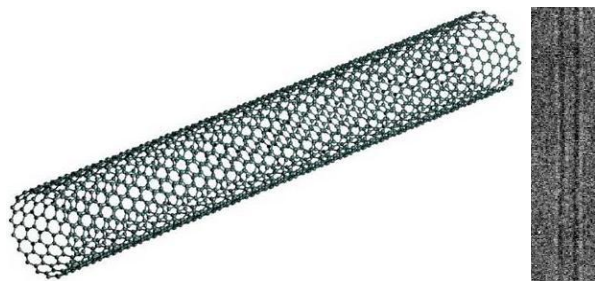
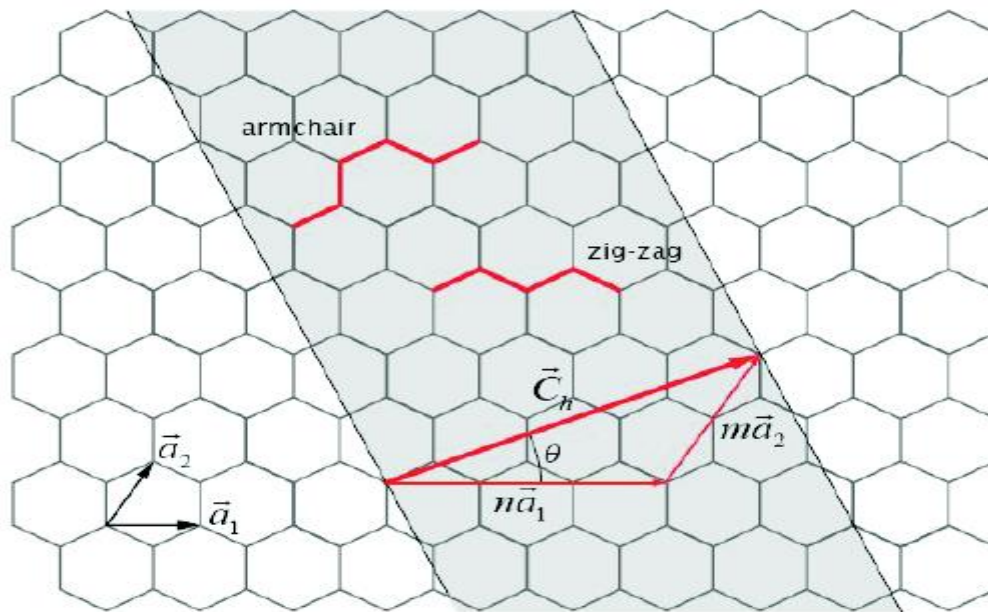


Figure I.8.Nanotube de carbone monofeuillet SWNT



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

Figure. I.9. Structure d'un plan de graphène en deux dimensions .Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base a_1 et a_2 . [55].

I.4 Un résumé sur les différentes structures possibles des nanotubes :

Le nanotube de carbone présente une structure originale qui dérive, selon le regard qu'on lui porte, de la fibre de carbone ou du fullerène. Il n'existe pas une unique structure « nanotubes de carbone » mais on observe de multiples configurations possibles. C'est notamment cette diversité qui conduit à la richesse de ses propriétés et lui confère tout son intérêt. Cette partie s'attache à décrire cette structure, les formes carbonées dérivées ainsi que celles dont les nanotubes de carbone sont issus.

I.4.1 Hybridation du carbone et liaisons moléculaires :

Le carbone est un des éléments chimiques les plus fréquemment rencontré dans la nature. Capable de former des squelettes moléculaires stables, il est à la base des molécules essentielles à la vie, telles que l'ADN, les protéines et les huiles. Comme corps pur, il est l'élément constitutif du charbon et du diamant. La modularité du carbone provient notamment de sa capacité à former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec lui-même ou d'autres éléments (hétéroatomes). Cette disposition s'explique par les différentes géométries que peuvent prendre ses orbitales atomiques. La configuration électronique du carbone s'écrit $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Le carbone peut se lier de manière stable avec deux, trois ou quatre atomes en hybridant les orbitales de valence $2s$ et $2p$ et former soit quatre orbitales sp^3 , trois orbitales sp^2 ou bien deux orbitales sp . (voir Figure I.7).

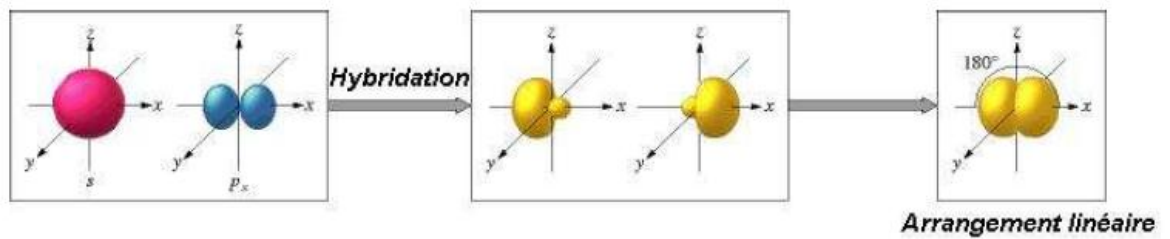
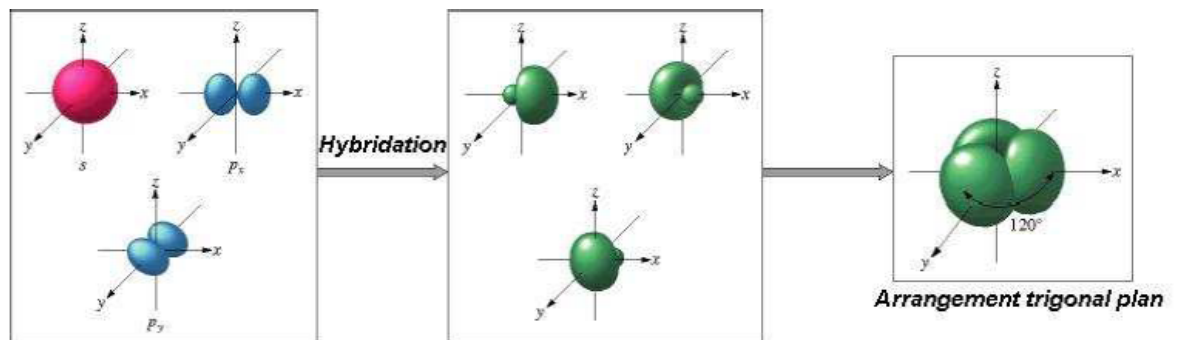
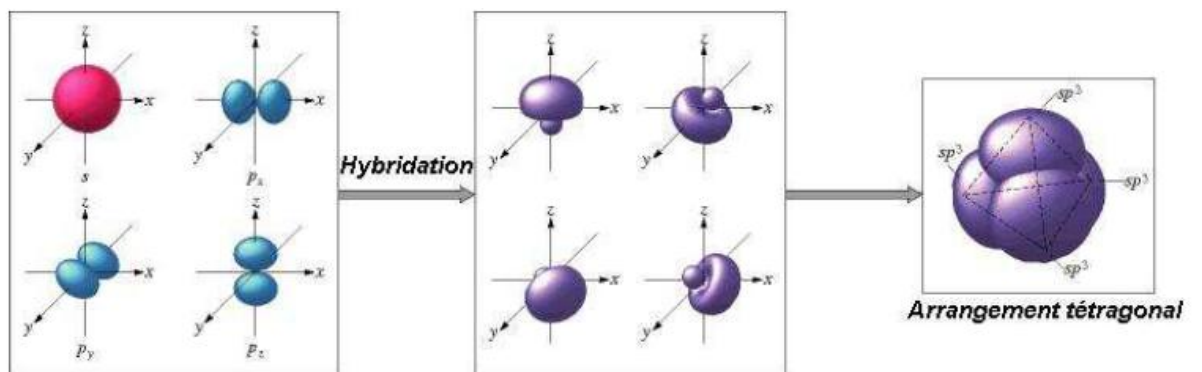
a) Hybridation sp b) Hybridation sp^2 c) Hybridation sp^3 

Figure. I.10. Hybridation du carbone et liaisons moléculaires [50]

L'hybridation sp^3 est à l'origine de quatre liaisons σ dirigées vers le sommet d'un tétraèdre régulier, l'angle entre chacune d'elles étant de $109,5^\circ$. Le carbone possède alors quatre voisins.

L'hybridation sp^2 conduit à trois liaisons coplanaires σ séparées d'un angle de 120° . Une quatrième liaison, perpendiculaire au plan formé par les trois liaisons σ , est formée à

partir de l'orbital p restante. Le carbone hybridé sp^2 possède alors trois atomes voisins, dont un est lié par double liaisons ($\sigma + \pi$) et les deux autres par les liaisons simples (σ). L'hybridation sp conduit à deux liaisons σ situées sur un même axe et deux liaisons faibles π perpendiculaires entre elles. L'atome de carbone peut être liée à deux voisins via une liaison triple ($\sigma + 2\pi$) et une liaison simple σ ou bien par deux doubles liaisons ($\sigma + \pi$).

I.4.2 Structures du nanotube de carbone :

Si on considère un plan de graphène fini et l'en roule sur lui-même en joignant ses cotés opposés, on obtient un tube constitué de carbone à caractère sp^2 (voir figure I.8).

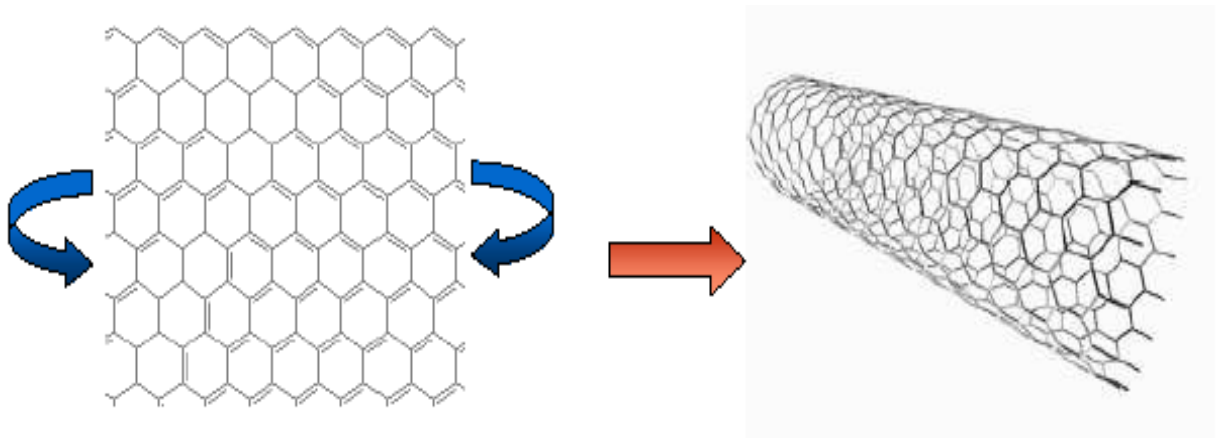


Figure. I.11. Du plan de graphène au nanotube.

Il existe une infinité de configurations possibles. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté C ou bien par un angle d'hélicité θ et un diamètre (voir figure. I.10.a). Aussi, les nanotubes de carbone mono-feuillets peuvent prendre la forme de groupe de cordes ou faisceaux. (Voir fig. I.10.b).

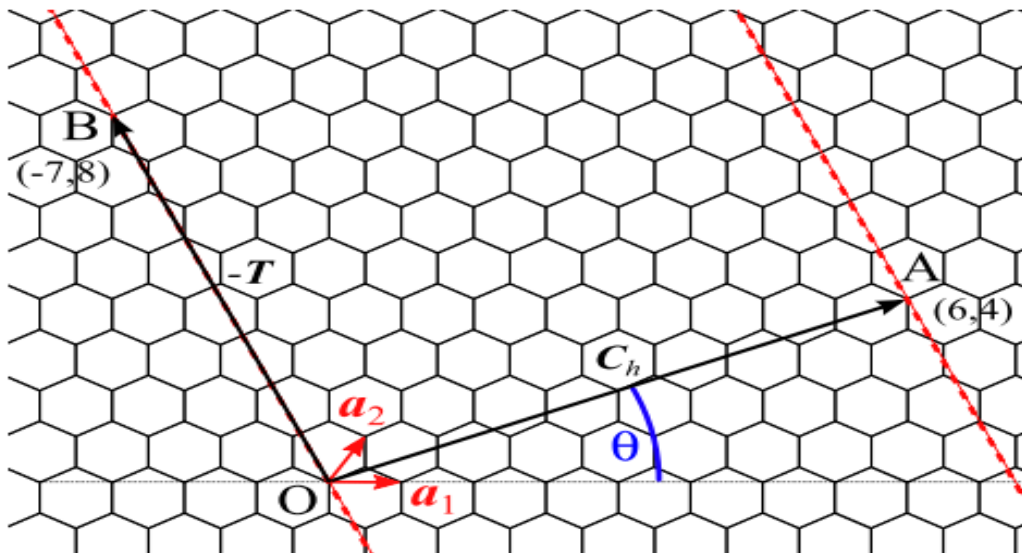


Figure. I.12.a. Formation d'un nanotube à partir d'une feuille de graphène.

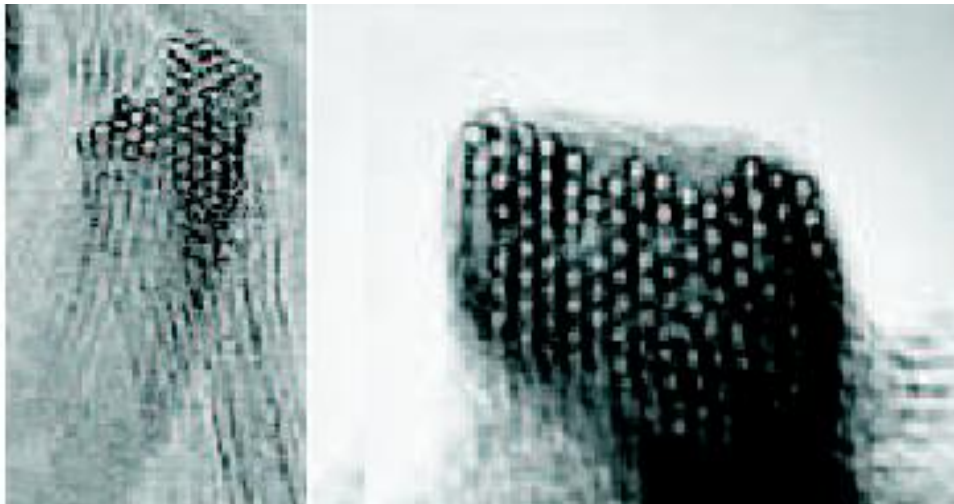


Figure. I.12.b. les nanotubes de carbone mono-feuillet sous forme de faisceaux. [51 ; 52]

C_h est exprimé dans la base définie par les vecteurs primitifs du réseau de la feuille du graphène (a_1 et a_2) et correspond au vecteur AB des deux nœuds qui se superposent par enroulement. On a :

$$C_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{avec } (n, m) \in \mathbb{N}^2.$$

Et l'angle formé par C_h et a_1 .

$$\text{On a : } 0 < \theta < 30^\circ.$$

Trois types d'arrangements sont distingués :

$\theta = 0^\circ$, soit $m = 0$, les hexagones de carbone décrivent un cercle perpendiculaire à l'axe du tube ; cette forme est appelée < zigzag >.

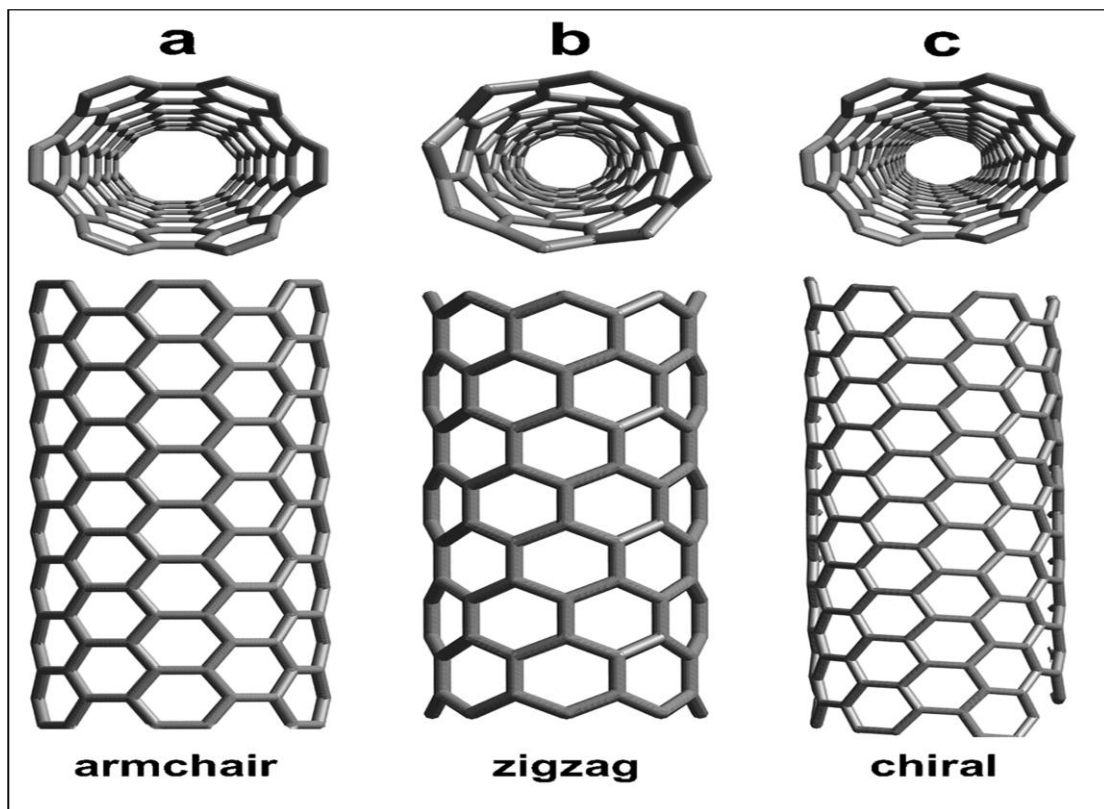


Fig.I.13.a Les différents types d'enroulements de nanotubes de carbone[53].

$\theta = 30^\circ$, soit $m = n$, les hexagones de carbone sont alignés parallèlement à l'axe du tube ; cette forme est dénommée <armchair>.

$0 < \theta < 30^\circ$ ou $n \neq m$, les cycles forment une hélicité intermédiaire entre zig-zag et armchair. Le nanotube alors qualifié de chiral.

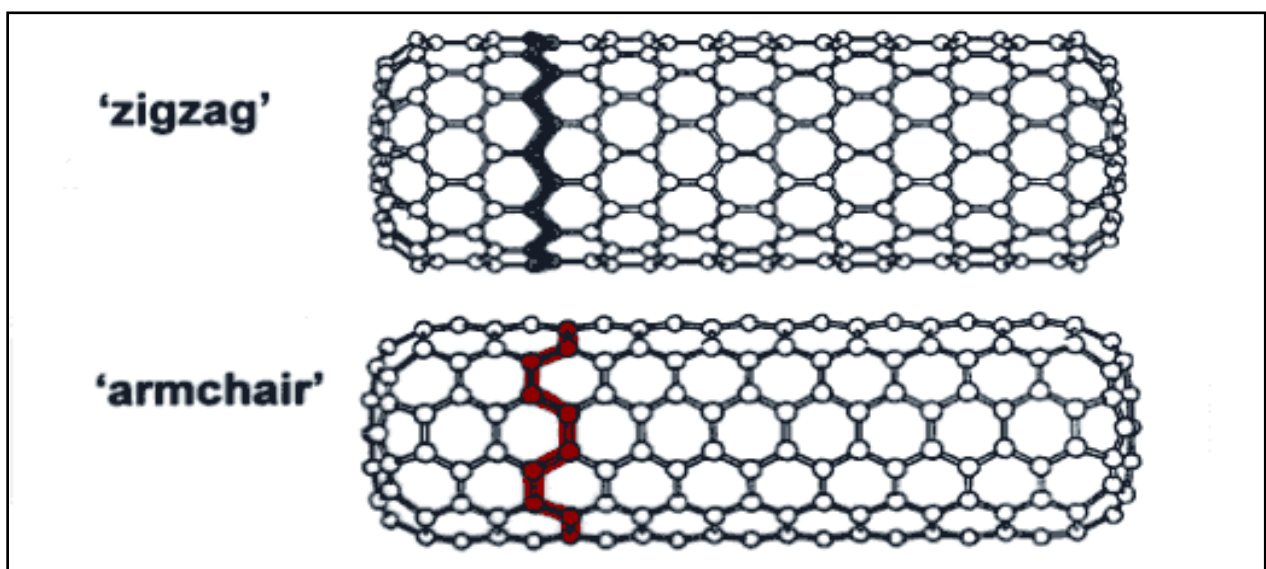


Figure I.14.b nanotubes de carbone type zigzag et armchair

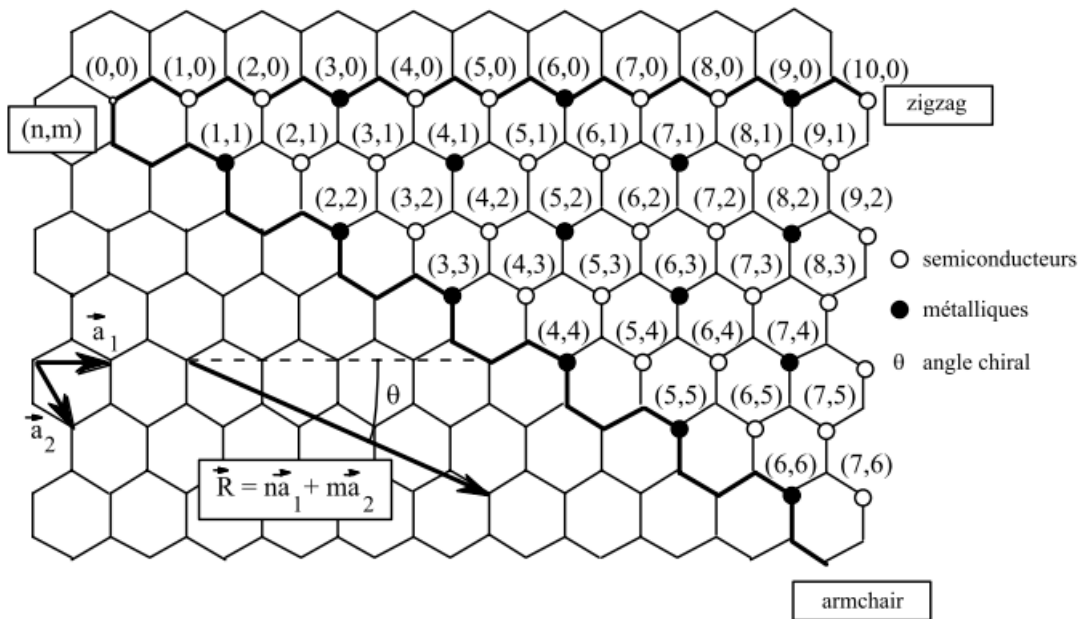


Figure I.15 Les indices chiraux n et m définissent l'hélicité du nanotube de carbone. [56]

A partir des relations suivantes, nous pouvons calculer le diamètre, l'hélicité à partir du couple (n, m) :

- vecteur $C\vec{h}$: $\|C\vec{h}\| = a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$.

- Diamètre du nanotube :

$$d_t = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = a_{c-c} \frac{\sqrt{3} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

- Angle chiral:

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

- longueur de la maille élémentaire :

$$L = a_{c-c} \frac{3\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R} / d_R = PGCD(2m/n, 2n/m)$$

- Nombre d'atomes par maille :

$$N = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R}$$

Tel que :

a est le paramètre de maille de feuille de graphène

a_{c-c} est la longueur de la liaison carbone-carbone.

I.5 Les propriétés des nanotubes de carbone :

I.5.1 Les propriétés physiques :

I.5.1.1 Les propriétés mécaniques :

La liaison covalente C-C assure au NTC des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les calculs montrent qu'un SWNT bénéficie du module d'Young très élevé du graphène (~1 TPa) et pourrait même l'amplifier. Les travaux de Yakobson et al. conduisent en effet à un module d'Young de l'ordre du TPa [29]. Une valeur expérimentale de 1,8 TPa a été obtenue pour la première fois par Treacy et al. En mesurant in situ dans un microscope électronique à transmission l'amplitude des oscillations thermiques de nanotubes multifeuillets (Treacy, 1996). Yakobson et al. (1997) ont montré que les nanotubes peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture fragile ou de réarrangement atomique. Ils montrent également que les théories classiques utilisant un modèle continu peuvent être utilisées pour les grandes déformations des nanotubes (pour lesquelles l'élasticité linéaire n'est plus valable). Avec une extrémité libre, les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par TEM (Transmission Electron Microscopy), il est possible de remonter à leur module d'Young. Krishnan et al. obtiennent par cette méthode une valeur de 1.25 ± 0.5 TPa pour des nanotubes mono-parois. Par AFM, Yu et al. ont estimé le module d'Young de cordes de nanotubes monoparois à 1.04 ± 0.17 TPa. Ils montrent aussi qu'il faut exercer une contrainte de l'ordre de 0.40 TPa pour briser la corde. Par la mesure de 3 points en AFM, la même contrainte a été estimée à 0.45 ± 0.07 TPa. Ces valeurs sont environ 20 fois supérieures à celles des aciers les plus rigides. Enfin, la nano-manipulation par AFM a permis de montrer que les nanotubes peuvent encaisser de larges déformations réversibles.



Figure. I.16 Elasticité du SWNTC

I.5.1.2 Les propriétés thermiques :

Le plan de graphène possède une conductivité comparable à celle du diamant (au voisinage de $10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300°K). La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube. La mesure de la conductivité thermique des nanotubes est délicate, cependant, quelques études expérimentales

ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande (de 600 à 2000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) mais significativement plus faible que celle du graphite.

I.5.1.3 Les propriétés électroniques :

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

Un nanotube est métallique si $(2n + m)$ est un multiple de 3, ou de manière équivalente, si $(n - m)$ est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple (n, n) , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs en raison des effets de courbure. D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes. Métalliques, les nanotubes peuvent porter des densités de courant très grandes, $10^9 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel, $10^6 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passer le courant. Ainsi, le cadre de ce travail cherche plus à exploiter les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques des nanotubes. Cependant, que cela soit pour exploiter ces propriétés électroniques ou ces propriétés mécaniques, il n'existe pas de méthode fiable permettant de produire des nanotubes aux propriétés ciblées. Cette absence de contrôle des propriétés du matériau au niveau de la production est perçue comme un blocage fondamental pour l'exploitation des nanotubes de carbone pour la nanoélectronique. Cela constitue également une difficulté majeure pour leur exploitation comme nano-sondes. Au-delà des différentes méthodes de synthèse et de manipulation, une façon d'aborder ce problème est d'intervenir après synthèse en développant des méthodes aptes à modifier les nanotubes de carbone. Si cette dernière approche n'est peut-être pas la plus satisfaisante à terme pour ce qui concerne une éventuelle production industrielle, tant du point de vue des coûts que de la mise en œuvre, elle présente l'énorme avantage de proposer des solutions dans le cadre de la production à l'unité, qui est elle tout à fait adaptée pour des travaux de recherche. En outre, cette capacité à modifier les nanotubes de carbone, les cordes ou faisceaux pour les monoparois ou la capacité à éplucher des multi-parois, peut s'avérer une source d'information utile pour modéliser les propriétés des nanotubes de carbone.

La résistivité électrique des nanotubes de carbone est de :

10^{-3} à $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ (un record pour une molécule unique) pour les nanotubes mono-feuillet métalliques.

10 Ω .cm pour les nanotubes de carbone mono-feuillet semi-conducteurs.

10⁴ Ω .cm pour les nanotubes de carbone multi-feuillets.

I.5.1.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes. Il en existe deux types de propriétés optiques des nanotubes ; les propriétés optiques linéaires en fagots ou individualisés, ainsi que les propriétés optiques non-linéaires. Ainsi pour ne pas être long pour expliquer ces propriétés en détail, nous allons prendre le cas des propriétés linéaires pour les tubes en fagots.

Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes monofeuillets est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre d du nanotube considéré, avec une dépendance en $1/d$, en première approximation.

Il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre pour tous les types de nanotubes (Voir fig. I.16). Ce type de figure est appelé diagramme de Kataura, le groupe de Kataura étant le premier à avoir introduit ce type de représentation. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes.

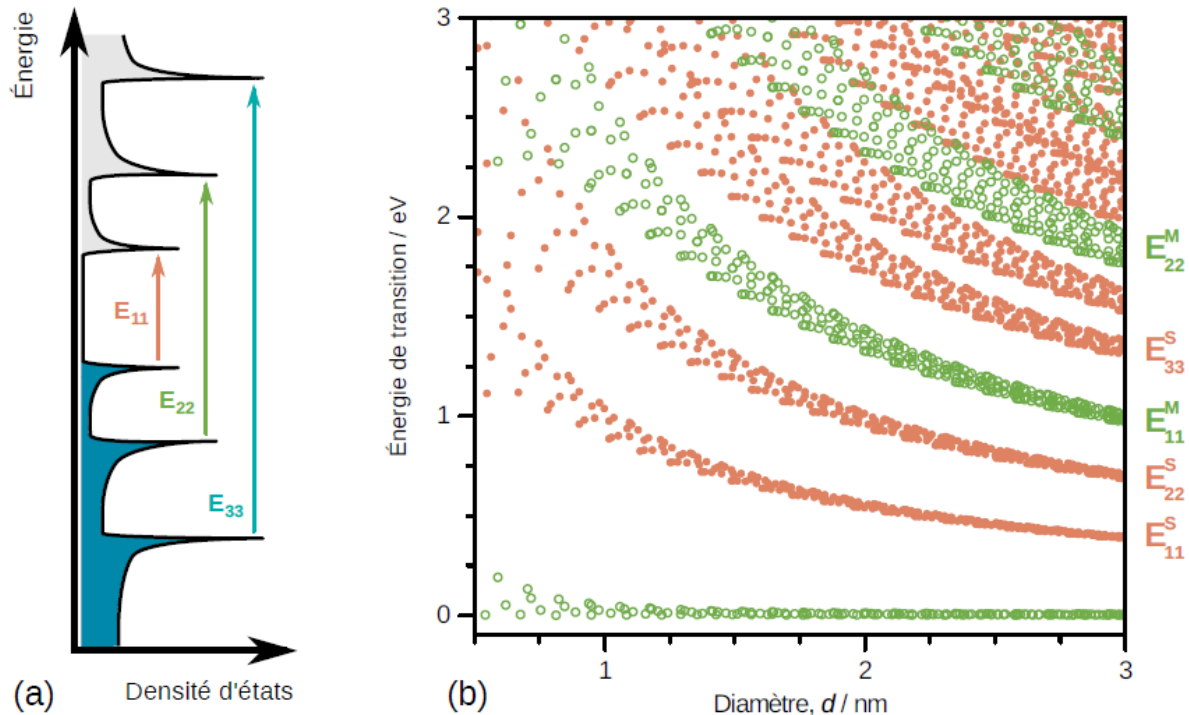


Figure. I.17 (a) Représentation schématique des transitions excitoniques entre les singularités de Van Hove pour un nanotube semi-conducteur. (b) Diagramme de Kataura. Symboles pleins: semi-conducteurs. Symboles ouverts : métalliques. [49].

Les diagrammes de Kataura calculés par un modèle liaisons fortes ne sont valables que dans le cas de nanotubes de diamètre classique (environ 1,4 nm). Ces diagrammes révèlent leurs limites avec les nanotubes de petit diamètre. Les approximations utilisées dans le modèle, notamment le fait de négliger la courbure des nanotubes, induisent une erreur assez prononcée.

Il est alors nécessaire de faire des calculs plus précis, tenant compte de la courbure de la feuille de graphène.

Les spectres d'absorption peuvent être déduits de ces diagrammes de Kataura. Un spectre expérimental d'absorption optique, comme celui de la figure I.17 présente plusieurs bandes d'absorptions marquées, ainsi qu'un fond continu d'absorption. Connaissant le diamètre moyen des nanotubes, il est possible de reporter ces bandes d'absorption sur le diagramme de Kataura, et ainsi d'attribuer ces bandes à des transitions particulières. Notons que l'élargissement de ces bandes est dû à la distribution de diamètres et d'angles chiraux existant dans un échantillon réel de nanotubes. Le fond continu d'absorption sur lequel sont superposées les bandes d'absorption est attribué à l'absorption par la raie plasmon des nanotubes, qui est une raie d'absorption très large, centrée autour de 4,7 eV. Les poudres de

nanotubes en fagots peuvent également être mises en suspension dans un solvant. Les spectres de transmission de ces suspensions présentent un comportement similaire aux poudres de nanotubes. Notons que les suspensions de nanotubes de carbone présentent une colorimétrie neutre. L'incidence est importante pour l'application de limitation optique, les suspensions de nanotubes préservant la vision des couleurs, et donc une bonne ergonomie de l'observation. Ils en existent d'autres propriétés dans les nanotubes de carbone que nous résumons dans les lignes suivantes :

I.6 Propriétés supraconductrices

Des études menées sur des fagots de SWNT tendent à prouver qu'ils possèdent intrinsèquement des propriétés supraconductrices.

I.7 Propriétés de capillarité

Le nanotube peut être considéré comme un «nanofil» creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux ou bien des macromolécules comme des fullerènes. Ces structures à base de fullerène appelées «peapods» ont été observées la première fois par Smith et al. Des métallo-fullerènes peuvent être aussi encapsulés dans les SWNT. De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée.

I.8 Propriétés de forme

Nous allons aborder séparément les propriétés de forme des nanotubes SWNTs. On peut distinguer plusieurs éléments remarquables dans la morphologie des nanotubes :

Un nanotube de carbone monocouche constitue une macromolécule hautement anisotrope : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du μm , le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers.

Les SWNTs qui ne sont ni armchair ni zigzag sont des molécules chirales.

Les nanotubes possèdent en leur centre un canal lisse, droit et unidimensionnel, que l'on peut voir comme un réservoir nanométrique ou encore comme un moule ou un réacteur.

I.9 Anisotropie des nanotubes et alignement

Il est relativement délicat d'aligner des nanotubes malgré leur forte anisotropie. L'orientation des nanotubes est rapidement devenue un sujet majeur parmi les préoccupations liées à la

mise en forme. En effet, pour certaines applications, comme le renfort mécanique de composites par exemple, il est important de conférer aux nanotubes une direction préférentielle.

On peut distinguer les méthodes d'alignement post-synthétiques des cas où les nanotubes s'orientent au cours même de leur croissance. C'est le cas pour certaines méthodes de production par décomposition catalytique où les nanotubes s'orientent perpendiculairement au support de croissance. Pour obtenir un tel alignement il est préférable de contraindre les nanotubes à croître dans une certaine direction. On peut, par exemple, insérer les nanoparticules catalytiques dans une matrice de silice mésoporeuse, de manière à orienter le début de la croissance des nanotubes. Il existe également un mode de synthèse où la croissance est contrainte sur toute la longueur des nanotubes : il s'agit de la synthèse de SWNTs dans les canaux d'une zéolithe de géométrie hexagonale 2D. Le degré d'alignement des tubes au sein d'un même monocristal de zéolithe est alors optimal et a été caractérisé par diffusion Raman et par diffraction des rayons X.

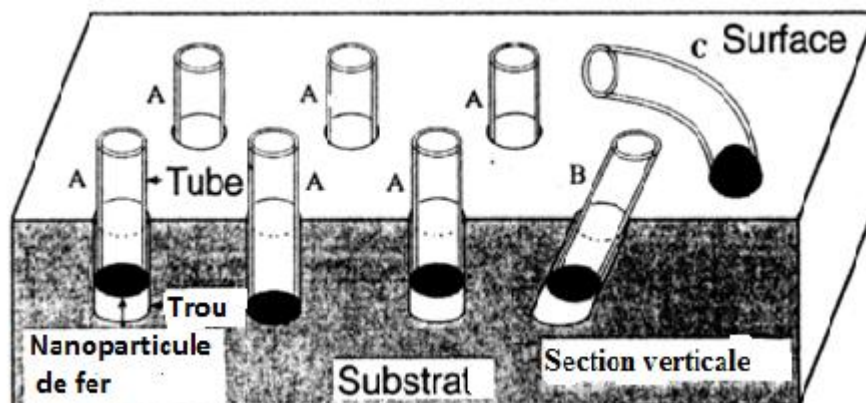


Figure.I.18. Modèles possibles de croissance pour des MWNTs formés sur des nanoparticules de fer insérées dans une silice mésoporeuse.[58]

Les nanotubes formés sur des nanoparticules insérées dans des mésopores verticaux poussent perpendiculairement à la surface du substrat (cas A). Lorsque la particule est insérée dans un pore qui n'est pas vertical (cas B), le nanotube correspondant va pousser obliquement par rapport à la surface. Enfin lorsque la particule catalytique n'est que déposée en surface (cas C), il n'y a plus de contrainte sur la direction de croissance et le MWNT pousse dans une direction aléatoire.

En ce qui concerne les méthodes d'alignement post-synthétiques, on peut les classer en

méthodes d'orientation en phase solide et d'orientation en phase liquide. Historiquement, les premières orientations furent décrites en phase solide. Le premier exemple porta sur des nanotubes multicouches insérés dans un composite polymère/MWNTs. La méthode d'alignement consistait à couper de très fines tranches de ce composite, l'orientation préférentielle étant la direction prise par la lame de coupe. L'épaisseur de ces tranches était en fait plus courte (50 à 200 nm) que la longueur de la plupart des tubes insérés dans le composite. Le processus d'alignement fut décrit comme une forme d'orientation sous écoulement. Le deuxième exemple comporta à la fois une phase d'orientation en phase liquide et une seconde en phase solide, il s'agit de la méthode décrite par de Heer et coll. Dans un premier temps, une suspension de nanotubes multicouches dans l'éthanol est filtrée à $0,2 \mu\text{m}$: c'est alors l'orientation β qui est obtenue (cf. Figure.I.18).

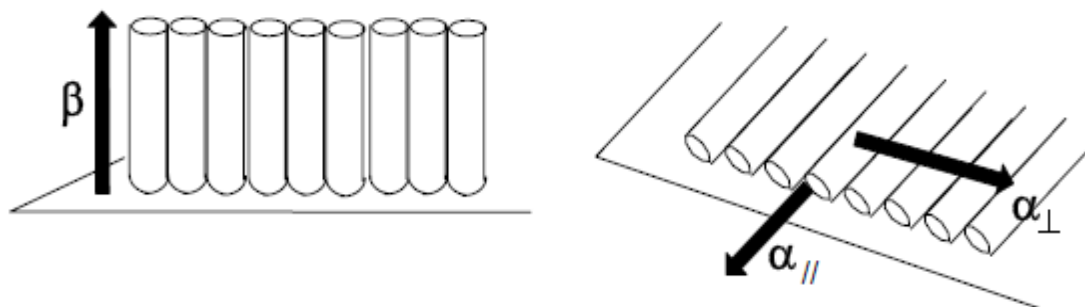


Figure.I.19. Méthode d'orientation décrite par de Heer et coll. L'orientation β , perpendiculaire au support, est obtenue après filtration d'une suspension de MWNTs en phase liquide. L'orientation α peut ensuite être atteinte en pressant le film de nanotubes contre une autre surface en téflon. [57]

La plupart des exemples d'orientation post-synthétique sont en fait en phase liquide, et font appel à des alignements sous champ électrique, magnétique ou sous écoulement. Nous allons rapidement en aborder quelques-uns. La plupart de ces exemples sont parus en 2000.

Bubke et all. décrivent l'orientation de nanotubes multicouches dispersés dans l'éthanol sous l'action d'un champ électrique. Ce dernier était oscillant pour éviter les phénomènes de migration à l'une des électrodes déjà observés avec un champ continu. L'anisotropie de la dispersion fut caractérisée par le biais de sa biréfringence. Après coupure du champ la dispersion redevenait isotrope et le temps de relaxation de ce phénomène fut discuté en fonction de paramètres structuraux, tel que la longueur des tubes dispersés.

Genett et coll. relatent l'alignement de nanotubes monocouches par formation de macrofagots ('superbundles' selon le terme des auteurs). Il s'agit de fagots de 0,4 à 1 μm de diamètre et de 5 à 10 μm de longueur, comportant quelques centaines à un millier de SWNTs. Ils sont formés par sonification haute-densité (90 W.cm^{-2} , 2 heures) d'une suspension liquide de nanotubes, de manière à rompre un maximum de fagots pour obtenir des tubes isolés. Après arrêt des ultrasons, la suspension est laissée à reposer afin que les tubes puissent se réagglomérer en fagots plus gros. Divers solvants furent testés et l'eau donna les meilleurs résultats, laissant ainsi à penser que le moteur de la formation des macrofagots est avant tout la minimisation des énergies de surface. Une grande majorité de tubes dans un même macrofagot sont alignés à $\pm 10^\circ$.

La même année, Gommans et coll. décrivent l'orientation de SWNTs par agrégation sur une fibre de carbone progressivement retirée d'une dispersion de nanotubes dans le DMF.

Une fibre de carbone commerciale (8 μm de diamètre) est plongée dans la suspension. Un fil de platine est également immergé, de manière à pouvoir appliquer dans la dispersion une différence de potentiel entre la fibre de carbone (en tant qu'électrode positive) et le platine. Avec 1 à 2 V de voltage, un « nuage » de nanotubes se forme autour de la fibre de carbone au bout de 10 à 30 minutes. Elle est alors retirée lentement du liquide au moyen d'un moteur. Les auteurs pensent que la formation du nuage est due à la présence de charges négatives sur les SWNTs, qui entraînent leur migration vers l'électrode positive. Le processus d'agrégation et d'alignement sur la fibre de carbone résulte ainsi à la fois :

- i) du champ électrique présent au voisinage de la fibre ;
- ii) de la tension de surface présente au niveau du ménisque où les nanotubes s'agrègent. Les mesures de spectroscopie Raman accréditent qu'une grande majorité (86 %) de nanotubes sont alignés à $\pm 30^\circ$ dans l'axe de la fibre de carbone.

Haggenmueller et coll. rapportent de bons degrés d'alignement pour un composite poly (méthyl méthacrylate)/SWNTs. Après préparation du composite, ce dernier est extrudé à 320°C à travers une buse de 600 μm de diamètre. Le refroidissement se fait à l'air lors de la sortie de la fibre (à des vitesses allant jusqu'à 200 m/min).

Smith et coll. relatent quant à eux l'utilisation d'un fort champ magnétique (25 T) pour réaliser des films (appelés aussi 'buckypaper') de nanotubes monocouches orientés. Un film, de 1 à 7 μm d'épaisseur, est réalisé par filtration, sous champ magnétique, d'une suspension de nanotubes sur une membrane en nylon. Le champ est orienté parallèlement au plan de la membrane. Après observations en MET, les auteurs constatent que la majorité des tubes sont

couchés dans le plan du film et orientés parallèlement au champ. La distribution d'orientation des tubes a été caractérisée par diffraction électronique et diffraction des RX. Les films alignés ont montré en outre de hautes conductivités électrique (σ) et thermique (κ) parallèlement à la direction d'alignement, tandis que σ est beaucoup plus faible dans la direction perpendiculaire. Moins les nanotubes sont agrégés dans la dispersion filtrée et meilleur sera leur alignement dans le film réalisé. Des essais similaires ont donc été réalisés par la suite en filtrant une dispersion de SWNTs dans l'eau en présence de Triton X-100. Les films ainsi réalisés se caractérisent par une très nette anisotropie des propriétés mécaniques (présence d'une direction de clivage) et optiques.

Enfin, Vigolo et al. décrivent une méthode simple et efficace d'alignement macroscopique de nanotubes monocouches, ne faisant appel à aucun champ électrique ou magnétique. Elle présente l'avantage de pouvoir être appliquée dans une installation fonctionnant en régime permanent.

Le processus peut schématiquement être décomposé en deux étapes

1. Les nanotubes sont dispersés en milieu aqueux en présence de SDS, dans des conditions de concentration (0,35 %w SWNTs, 1,0 %w SDS) telles que la stabilité et l'homogénéité de la dispersion soient optimales.

2. La dispersion aqueuse de nanotubes traverse un capillaire, de manière à les aligner par écoulement. Cet alignement est enfin « figé » en faisant déboucher le capillaire dans une solution provoquant l'agrégation brusque des nanotubes. Cette solution contient un agent viscosifiant jouant un double rôle :

i) il déplace le tensioactif adsorbé sur les tubes et provoque ainsi la floculation de la dispersion ;

ii) la dispersion aqueuse de SWNTs débouche dans un milieu plus visqueux et, par conséquent, des forces de cisaillement vont s'exercer sur les tubes et faciliter l'alignement.

La dispersion de SWNTs est lentement injectée dans une solution aqueuse de polyvinylalcool (5 %w de PVA). En s'agrégeant dès leur sortie du capillaire, les fagots de SWNTs forment un ruban macroscopique formés de tubes alignés par écoulement. Le récipient contenant la solution de PVA est placé sur un support tournant, de manière à enrouler dans le récipient le ruban formé. Après plusieurs lavages à l'eau, le ruban est suspendu et étiré sous air entre deux supports, de manière à expulser l'eau par capillarité pour former une fibre. L'anisotropie de cette dernière peut être mise en évidence très simplement, en polariseur et analyseur croisés.

Des études de l'ordre orientationnel dans les fibres produites par ce procédé ont été menées par diffusion Raman et par diffraction des rayons X.

I.10 Conclusion

Après que nous avons parlé des généralités et essayé de donner un aperçu sur les nanotubes de différents types, leurs structures et leurs différentes propriétés, nous allons essayer de parler, dans le chapitre. II des méthodes de synthèses des NTC qui sont les méthodes de fabrication à haute température et les méthodes de fabrication à basse température. Enfin, nous avons parlé des risques des NTC et leurs applications dans quelques domaines.

Chapitre II

Les Méthodes de Fabrications des NTC Et Applications

Chapitre II.

Les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone

II.1 Introduction

Pour entamer ce chapitre, nous allons parler des méthodes de production des nanotubes de carbone, On distingue dans la synthèse de NTC quatre grands défis à relever :

1. Le contrôle du nombre de parois des NTC synthétisés
2. Le contrôle de la chiralité (et donc du diamètre dans le cas de SWNT)
3. La baisse de la température de synthèse
4. La compréhension des mécanismes de croissance.

On classe de manière générale les procédés de synthèse de nanotubes en deux grandes familles. Il s'agit des méthodes dites « haute température » (arc électriques, ablation laser) et « moyenne et basse température » (CVD et dérivés).

II.1.1 Procédés « haute température »

II.1.1.a Principe de la synthèse par arc électrique

L'arc électrique est historiquement la première méthode qui a permis la synthèse des NTC. Le principe consiste à appliquer entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1mm une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts (Figure II.1). L'arc électrique qui se produit (1~100 Ampères) entre les deux électrodes permet d'élever localement la température à des milliers de degrés Celsius (>3000°C): la graphite est alors vaporisé au niveau de l'anode. Il se condense ensuite sur la cathode et sur les parois du réacteur. La synthèse a lieu en atmosphère inerte (Argon, Hélium) ou réactive (Hydrogène, Azote) sous un vide primaire (quelques centaines de m Torr).

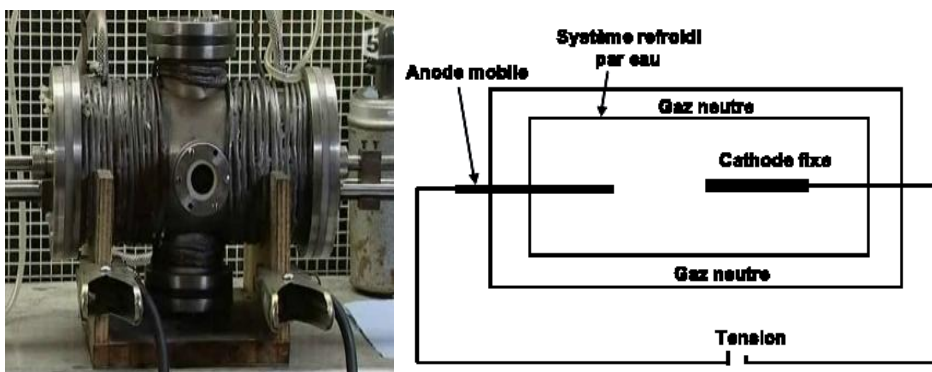


Figure.II.1. Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique ([http : //www.gdpc.univmontp2.fr/html/00acdere.htm](http://www.gdpc.univmontp2.fr/html/00acdere.htm)).

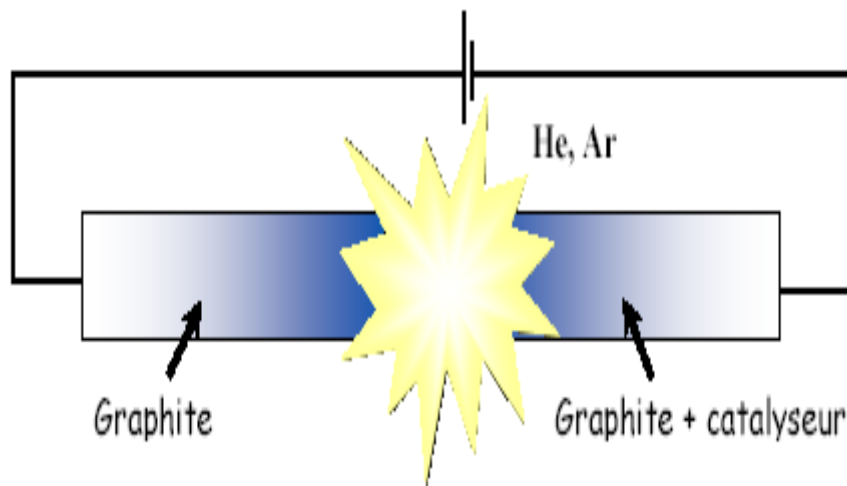


Figure. II.2. Schéma de principe de l'arc électrique.

En utilisant des électrodes en graphite pur, seuls des MWNT sont obtenus (Iijima 1991). Pour la synthèse de SWNT, les électrodes doivent contenir quelques pour-cent d'un métal catalytique. Il peut s'agir de métaux de transition tels que le fer [2], le cobalt ou le nickel, des terres rares (Gadolinium, Lanthane, Cérium) ou bien d'éléments appartenant au groupe du platine (Rh, Pt...). Mais c'est en utilisant des alliages Ni-Y, Pt-Ru que les meilleurs rendements (>70%), compatibles avec une production de masse, sont observés.

II.1.1.b Principe de la synthèse par ablation laser

L'ablation laser est basée sur la sublimation du graphite. La méthode présentée en 1995 par Guo et al. consiste à focaliser le faisceau d'un laser pulsé sur une cible de graphite placée dans un four à 1200°C. Des agrégats de quelques atomes sont ainsi expulsés de la cible. Un flux de gaz inerte permet d'évacuer les produits de synthèse vers un collecteur, refroidi par un circuit d'eau.

Depuis les travaux pionniers, les conditions de production de NTC par ablation laser se sont multipliées. Bien que le laser le plus communément utilisé reste le Nd:YAG (à 532 nm), des équipes ont montré la possibilité de travailler dans la gamme de l'UV (KrF : 248 nm, XeCl : 308 nm) ou de l'infrarouge (laser CO₂ à 10,6µm). Les nombreux autres paramètres mis en jeu dans la synthèse ont été largement étudiés : puissance du laser, nature du gaz, température, pression. Comme pour l'arc électrique, la présence de quelques pour cent de catalyseur (CoNi principalement) dans la cible est indispensable pour l'obtention de SWNT. Leur synthèse en grande quantité (rendement compris entre 70 et 90%) a été obtenue pour la première fois par Theses *et al.* En combinant les

pulses d'un laser Nd : YAG avec ceux d'un laser CO₂.

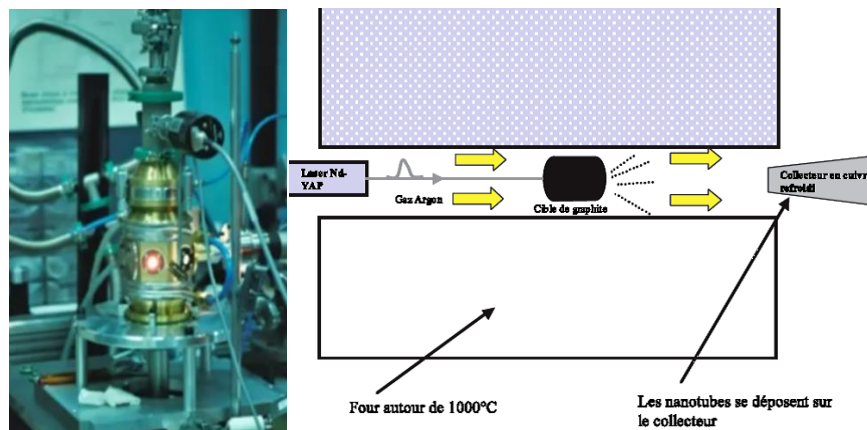


Figure.II.3. Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.

II.1.1.c Mécanismes de croissance

Le mécanisme de croissance des nanotubes pour les techniques hautes températures repose sur une adaptation du mécanisme VLS (Vapeur-Liquide-Solide). Il a été particulièrement étudié et débattu pour la croissance de nanotube monofeuillets par la méthode d'arc électrique. Rappelons que la formation de nanotube mono-feuille n'est possible qu'en présence d'un catalyseur métallique au niveau duquel a lieu la croissance. Au cœur de la décharge, les deux éléments sont à l'état gazeux. Les vapeurs sont ensuite refroidies par collisions successives avec les molécules du gaz diluant et vont se condenser pour former un système binaire métal-carbone liquide.

Les étapes suivantes du mécanisme peuvent être expliquées à l'aide d'un diagramme de phase métal-carbone. L'atmosphère lors de la croissance étant très riche en carbone, on considère que le système se situe à droite du point eutectique E. Lorsque les particules s'éloignent du centre de la décharge, la chute de température provoque une rapide solidification du système. Cependant, étant donné la très faible solubilité du carbone dans les métaux catalytiques qui nous intéressent (2,7% dans le nickel CFC par exemple), le carbone est exsudé du système et cristallise en surface des particules métalliques. Deux structures résultant de cette ségrégation du carbone sont observées expérimentalement: 1) des fagots de SWNT en surface de particules métalliques 2) des « oignons » constitués de ces mêmes particules enrobées par des coques de carbone concentriques. Mais par quel mécanisme le carbone peut-il s'organiser de manière tubulaire ?

La réponse à cette question est complexe et nécessite de s'intéresser à la phase critique de co-solidification.

Lorsque la phase de refroidissement est rapide et que la concentration en carbone est

Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

élevée, la sursaturation du carbone va conduire à de nombreux sites de croissance de graphite en surface du catalyseur. La réaction est assez violente et conduit à la nucléation de demi-fullerènes plus ou moins définis en surface du métal. C'est à partir de ces nucléiques que le corps du SWNT va se structurer en incorporant les atomes de carbone venant soit de la particule, soit de la phase vapeur. Au contraire, si la phase de refroidissement est lente et la concentration de carbone peu élevée, le carbone va s'exsuder progressivement à la surface du catalyseur et former les « oignons ».

II.2 Possibilités et limites des procédés dits « haute température »

Les procédés dits « haute température » sont restés jusqu'en 1996 les seuls moyens de production de SWNT. L'arc électrique et l'ablation laser permettent de synthétiser de très grandes quantités de SWNT de manière très sélective. De par sa simplicité de mise en œuvre, l'arc électrique est d'ailleurs une des méthodes les plus efficaces pour la production de masse. Dans les deux procédés « haute température », les SWNT obtenus sont assemblés en fagots et possèdent un diamètre souvent autour de 1,4 nm. De nombreuses études ont été menées pour définir les paramètres pouvant influencer leur diamètre.

C'est en jouant sur la nature du catalyseur, en utilisant des alliages contenant notamment du soufre ou des métaux lourds, que les résultats les plus significatifs sont obtenus. D'autres paramètres de synthèse (nature du gaz, puissance du laser peuvent être aussi ajustés pour influencer le diamètre des SWNT. Il est ainsi possible de déplacer les distributions en diamètre des SWNT (mais non de contrôler finement la chiralité des SWNT).

L'arc électrique est une technique précurseur dans de nombreux domaines de synthèse concernant les nanotubes. C'est par exemple la méthode qui a permis pour la première fois la synthèse de manière très sélective de nanotubes double-feuillets (DWNT). C'est encore cette méthode qui a présenté les premiers nanotubes multifeuillets dopés (azote/bore). La synthèse de SWNT dopés est elle aussi possible par ce moyen. Malgré les nombreuses possibilités et réussites exposées ci-dessus, il existe un handicap majeur commun aux techniques dites « haute température ».

II.3 Procédés « basse température »

En effet, l'utilisation de nanotubes produits par ces méthodes nécessite des phases de purification, de dispersion et de nano manipulation. Pour ces raisons, les procédés par dépôt chimique en phase vapeur apparaissent beaucoup plus appropriés en vu de leur

Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

intégration comme composant actifs dans les nano-dispositifs. Il existe d'autres méthodes de synthèse des nanotubes de carbone comme la CVD (par dépôts chimiques en phase vapeur), la PECVD (une méthode CVD particulière ; assistée par plasma) ainsi que Le procédé HiPCO (High Pressure dismutation of CO : décomposition sous haute pression de CO).

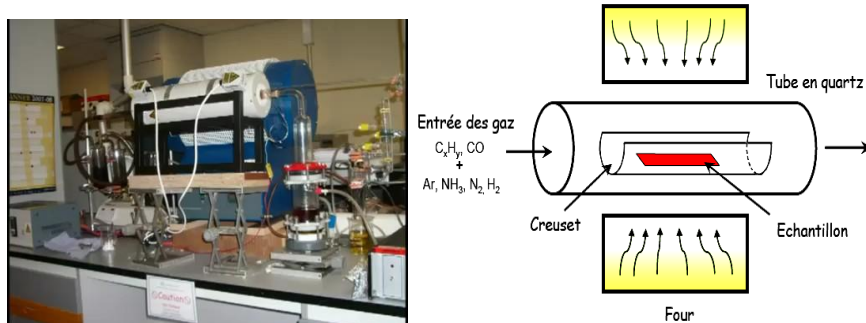


Figure.II.4. Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).

II.4 Risques et préventions

II.4.1 Risques

Les nanotubes de carbone suscitent un intérêt considérable dans le monde de la recherche, comme dans celui de l'industrie, compte tenu de leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles et de leurs caractéristiques dimensionnelles. Bien que leur existence soit déjà connue du grand public en raison des multiples applications prometteuses, les dangers pour la santé des nanotubes de carbone n'ont été que peu étudiés.

Les publications existantes, parfois extrêmement sommaires, ne dévoilent que des données insuffisantes pour évaluer les risques encourus suite à une exposition aux nanotubes de carbone. Or, compte tenu de l'engouement suscité par ces nouvelles substances chimiques, le nombre de travailleurs exposés devrait s'accroître au cours des prochaines années. Il s'avère donc nécessaire de faire un point sur les caractéristiques et les applications des nanotubes de carbone, sur les connaissances toxicologiques actuelles et sur les moyens de prévention à mettre en œuvre lors de leur manipulation. Il est recommandé, jusqu'à ce que l'importance des expositions professionnelles et les risques sur la santé humaine correspondants soient mieux connus et évalués, d'appliquer le principe de précaution et de rechercher le niveau d'exposition le plus bas possible. Il y a encore très peu d'études sur la toxicité des nanotubes de carbone pour l'homme néanmoins, l'Institut National de Recherche et de Sécurité recommande de prendre le plus de précautions possibles lors de leur manipulation.

La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées chez l'animal. Ces travaux sont de surcroît de portée limitée (expositions uniques de courte durée pour la

Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

détection rapide d'effets éventuels) et les caractéristiques physiques et chimiques des nanotubes utilisés y sont rarement précisées (types, granulométrie, présence de métaux, etc.). Or les propriétés toxicologiques des nanotubes de carbone sont directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques. L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration de nanotubes de carbone dans l'organisme humain.

Leur finesse les rend volatiles et leur diamètre nanométrique leur permet de pénétrer dans les cellules du corps humain. Toutes les étapes de la production allant de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, en passant par le transfert éventuel de produits intermédiaires peuvent risquer les salariés aux nanotubes de carbone.

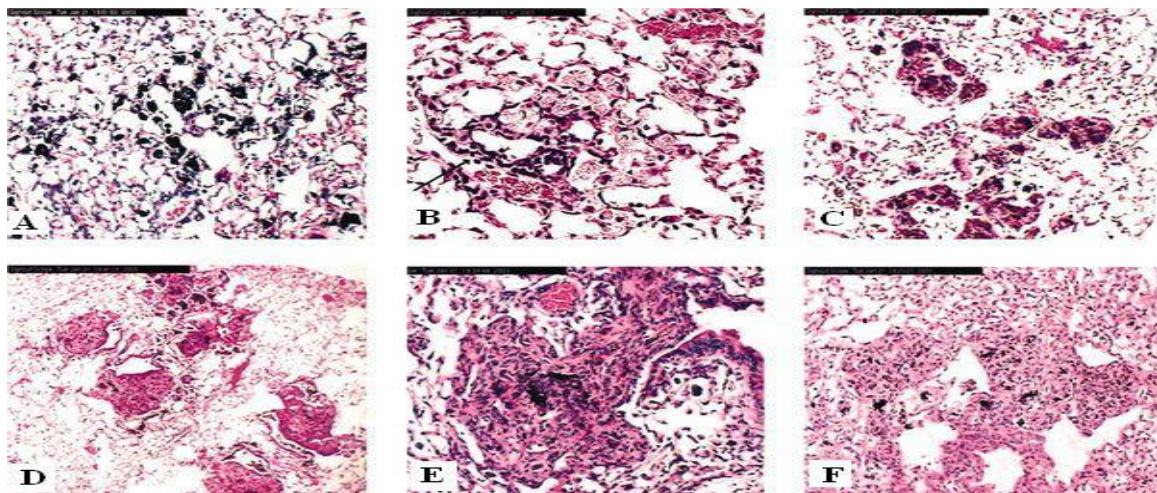


Figure.II.5. Ces images montrent le tissu pulmonaire de souris ayant reçu 0,5 mg de particules dans la trachée, observé au bout de 90 jours. (a) Noir de carbone. Les particules sont dispersées dans les alvéoles. (b) Quartz. La flèche montre un agrégat de lymphocytes autour de macrophages contenant des particules de quartz. (c) Nanotubes de type CarboLex. Granulomes contenant des particules noirâtres. (d) Nanotubes bruts. Granulomes à petit grossissement. (e) Nanotubes bruts. Un granulome à fort grossissement. (f) Nanotubes purifiés. Un grand granulome dégénéré et nécrosé. [web8]

De même, leur utilisation et, plus précisément, leur manipulation, leur incorporation dans diverses matrices ainsi que l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc.) de composites en contenant constituent des sources d'exposition supplémentaire. Leur nature (poudre, suspension dans un liquide, intégration dans une matrice polymère, etc.), les méthodes de synthèse utilisées, le degré de confinement des différentes étapes, la quantité de produits manipulée, les moyens de protection mis en place et la capacité des produits à se

Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré de risque.

II.4.2 Préventions

La zone de travail doit être signalisée, délimitée et restreinte aux seuls salariés directement concernés par la fabrication ou l'utilisation des nanotubes de carbone.

Les zones susceptibles d'exposer aux nanotubes de carbone doivent être clairement identifiées et séparées des zones « propres ». Le passage des unes aux autres doit comporter les installations nécessaires au changement d'équipements de protection éventuels. L'installation de vestiaires doubles permet d'éviter tout risque de contamination à l'extérieur des aires de travail. Les sols et les surfaces de travail (de préférence lisses avec des coins arrondis) doivent être régulièrement et soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité afin de réduire la contamination des lieux et la remise en suspension dans l'air des nanotubes de carbone déjà déposés. Tout renversement doit être immédiatement nettoyé selon une procédure établie en fonction du risque. La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées exposées aux nanotubes de carbone. Si le captage est insuffisant dans les ateliers de production ou d'utilisation des nanotubes de carbone, il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire ; en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite.

Pour les travaux exposants (fabrication, manipulation, transfert de nanotubes de carbone, etc.), il est recommandé de porter un appareil isolant à apport d'air externe, à savoir un masque, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé.



Figure.II.6. Combinaison complète de protection

II.5 Applications

Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un souci primordial. Ainsi les nanotubes monofeuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique. Comme en outre les propriétés des SWNTs varient suivant la chiralité, on peut envisager, en assemblant des tubes d'indices (n,m) différents, réaliser des composants électroniques à base de nanotubes. Il a été montré que l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau graphène pouvait changer l'hélicité du tube et avoir ainsi une forte influence sur la structure électronique. Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semi-conducteur-métal ou semi-conducteur-semi-conducteur de taille nanométrique. Yao et coll. ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires. Ils ont montré qu'une jonction métal-semi-conducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comportait ainsi comme une diode rectificatrice. Une telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement. Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants.

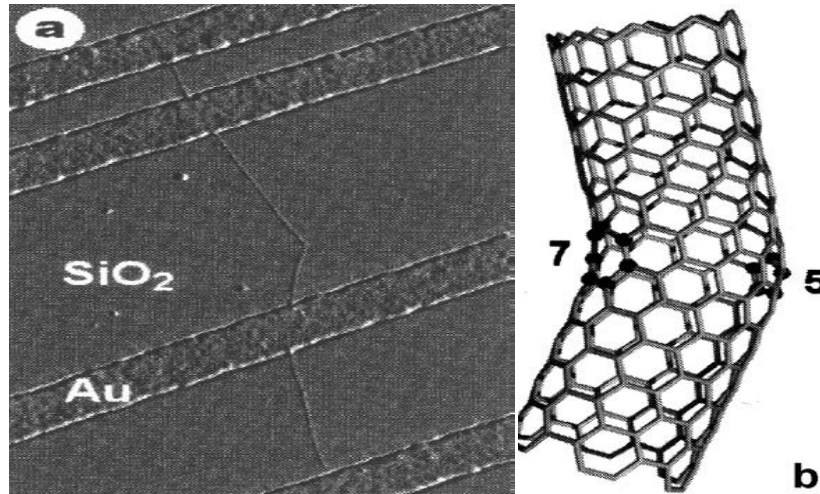


Figure.II.7. Coude, où 5 indique un pentagone et 7 un heptagone. Il relie une section de type armchair (métallique) à une section de type zigzag (semi-conductrice). [59]

Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ. En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à 1 A.cm^{-2}) à bas champ d'extraction ($3\text{-}5 \mu\text{V.cm}^{-1}$).

La **FigureII.8** représente un des dispositifs mis au point pour réaliser un écran avec des nanotubes, il s'agit de celui décrit par Kim et coll.

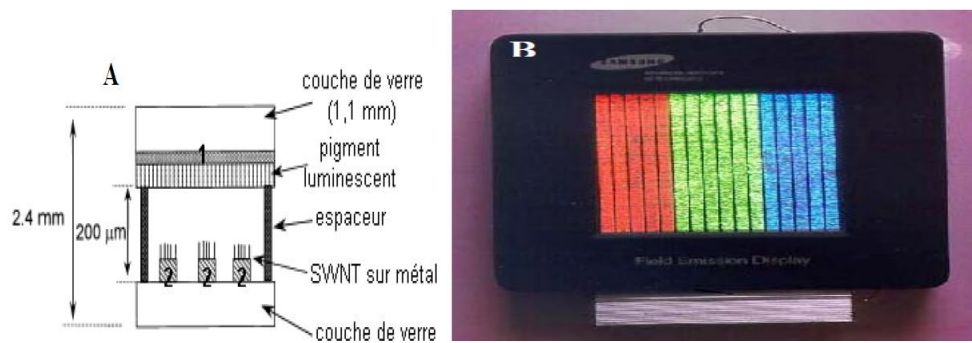
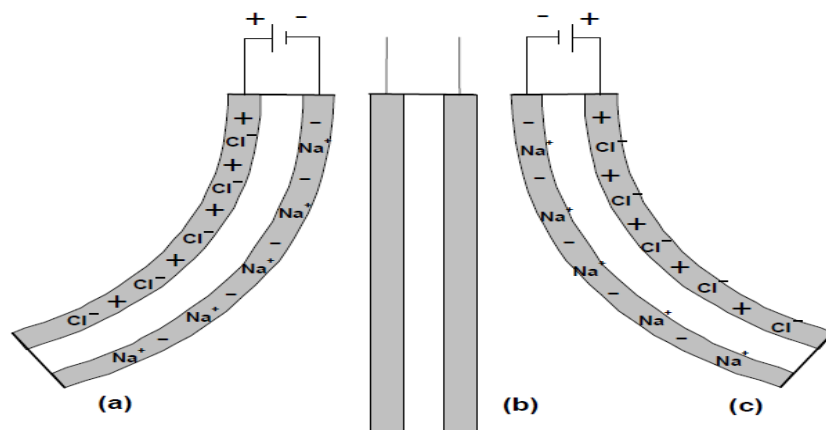


Figure.II.8. Ecran plat à effet de champ utilisant des nanotubes de carbones monocouches comme émetteur d'électrons. (A) Schéma de la structure de l'écran : une première couche de métal (1) joue le rôle d'anode tandis qu'une seconde (2), en contact avec les SWNTs, constitue la cathode. Les pixels sont donc formés à l'intersection de la cathode et de l'anode.

(B) Photographie de l'écran. [60]

Des détecteurs chimiques basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semi-conducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que NO_2 ou NH_3 . Ces nanotubes « détecteurs » font preuve à température ambiante d'une rapidité de réponse et d'une sensibilité plus élevée que les détecteurs actuels existants. Dans cette même optique, Collins et coll. ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à O_2 .

Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique.



Chapitre. II Les méthodes de fabrications des NTC et applications

Figure.II.9. Schéma du dispositif de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique décrit par Baughman et coll. Ce dispositif consiste en deux films de SWNTs (en grisé) collés de part et d'autre d'une bande adhésive double-face isolante (en blanc). L'ensemble est plongé dans une solution aqueuse de NaCl 1 M. (a) Une différence de potentiel est appliquée entre les deux faces conductrices en nanotubes. Des charges sont ainsi injectées dans ces couches (représentées par les + et - dans les couches grisées) Les ions Na^+ et Cl^- représentent les ions de la double couche qui sont présents à la surface des fagots et compensent ainsi les charges injectées dans les nanotubes. Les deux faces n'adoptant pas la même longueur, l'ensemble du dispositif se courbe vers la gauche. (b) Si le voltage est ramené à 0 V, la déviation redevient nulle. (c) Si la différence de potentiel est de signe opposée, la déviation sera inversée. [61]

Les nanotubes pourraient accroître fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues. Ces derniers pourraient bénéficier en outre des propriétés mécaniques des nanotubes.

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur.

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge.

II. 6 Conclusion

Après que nous avons parlé des différents procédés de fabrications des nanotubes de carbones et leurs risques sur la santé humaine, nous allons parler dans le chapitre III des simulations et méthodes de calcul des NTCs et formulations utilisées ainsi que les difficultés que nous pourrions rencontrer pour accomplir ces calculs.

Chapitre. III

Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

III. Méthodes Ab initio

III.1 Introduction

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

III.2 Formalisme de la mécanique quantique non relativiste

III.2.1 Equations de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par N électrons positionnés en \vec{r}_i , et M noyaux atomiques positionnés en \vec{R}_N . En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger (Schrödinger, 1926) dite dépendante du temps

$$H \psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{III.1})$$

Où H est l'Hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps

$$(T + U + V + W) \psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = E \psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{III.2})$$

Où l'on définit les termes comme suit :

Energie cinétique :

$$T = T_e + T_N \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_k} \quad (\text{III.3})$$

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i \langle j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{III.4})$$

Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (\text{III.5})$$

Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (\text{III.6})$$

Où \vec{R} est le vecteur position du noyau et Z la charge nucléaire

– Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{III.7})$$

Où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

– Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i \langle j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i \langle j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{III.8})$$

III.2.2 Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire le fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié.

On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire. Par chance, la masse des noyaux et des électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile ; l'approximation de Born-Oppenheimer.

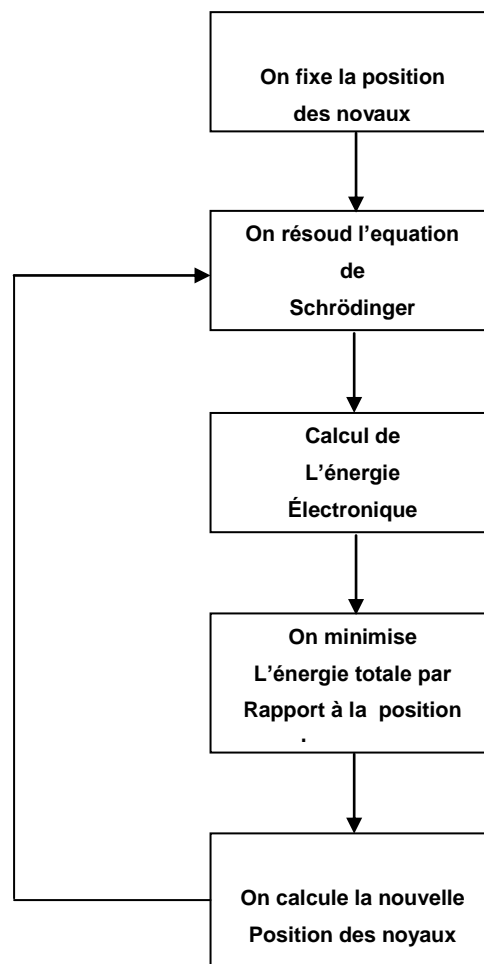


Figure.III.1 – Mise en oeuvre algorithmique de l'approximation de Born-

III.2.3 Approche usuelle

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

On peut dire que la DFT est assurément une des théories les plus populaires et les plus efficaces pour traiter les problèmes à N corps.

La présentation ici faite, est dans le contexte des articles (Seminario, 1996 ; Joulbert, 1998 ; Fiolhais et al, 2003 ; Argaman et Makov, 2000).

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique, en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel v on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable

$$v(\vec{r}) \rightarrow \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle observable \rangle \quad (\text{III.25})$$

On peut notamment calculer la densité de particules

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{III.26})$$

Quand bien même, la fonction d'onde contiendrait la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à N variables. Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement coûteux en temps de calcul et en précision. Comme on va le voir, le théorème de Hohenberg-Kohn va nous assurer que pour l'état fondamental ρ_0 , la relation entre la densité du fondamental ρ_0 et le potentiel est bijective :

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow v(\vec{r}) \quad (\text{III.27})$$

On va pouvoir ainsi travailler sur un objet physico-mathématique à trois variables seulement, ce qui simplifie énormément le problème.

III.2.4 Des fonctions d'ondes à la fonctionnelle de densité

Il existe un lien très intéressant entre les fonctions d'onde et les fonctions de Green. Ces dernières sont directement liées aux matrices de densité réduite à une particule. Ces relations permettront de jeter un pont entre la mécanique quantique telle qu'elle est connue, au travers de la détermination des fonctions d'onde, mais plutôt trop compliquée des lors qu'il s'agit de traiter des problèmes à N-corps ; et la Théorie Quantique Des Champs, seule cadre apte à traiter ces derniers. En Théorie Quantique des Champs, mais aussi en Théorie Statistique des

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

Champs les fonctions de corrélation à N points sont les outils mathématiques de base, permettant une description statistique des problèmes à N-corps. Une fonction de Green n'étant rien d'autre qu'une fonction de corrélation à deux points.

III.3 La DFT en tant que théorie à N corps

On va voir que lors du passage de la fonction d'onde à la matrice densité réduite à un corps et donc à la densité moyenne, aucune information n'est perdue tant que l'on ne traite que l'état fondamental du système matériel.

III.3.1 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Théorème.1 Par définition de la densité et en se restreignant à l'état fondamental, on a $\psi_0 \mapsto \rho_0$. Le Théorème de Hohenberg-Kohn (1964) établit que cette relation est bijective dans le cas de l'état fondamental. Autrement dit que la fonction d'onde est une fonctionnelle de la densité $\Rightarrow \psi_0 = \psi_0[\rho_0]$

Corollaire

1. On peut immédiatement énoncer un premier corollaire. Puisque la fonction d'onde fondamentale est une fonctionnelle de la densité, et que la valeur moyenne d'un opérateur O est aussi une fonctionnelle de la fonction d'onde, par composition toute valeur moyenne d'un opérateur dans l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité fondamentale.

$$\langle O \rangle_0 = \langle \psi_0 | O | \psi_0 \rangle \equiv \langle \psi[\rho_0] | O | \psi[\rho_0] \rangle = O[\rho_0] \quad (\text{III.28})$$

Théorème.2 Un second théorème établit simplement l'existence d'un principe variationnel sur l'énergie mais par rapport à la densité. En effet, puisque $\rho(\vec{r}) \mapsto v(\vec{r})$ tive

$$E_{v,0} = E_v[\psi_0] = \langle \psi[\rho_0] | H | \psi[\rho_0] \rangle \leq \langle \psi[\rho'] | H | \psi[\rho'] \rangle = E_v[\psi'] \quad (\text{III.29})$$

Ce qui implique

$$E_{v,0} = E_v[\rho_0] \leq E_v[\rho'] \quad (\text{III.30})$$

III.4 La DFT en tant que théorie effective à un corps

On va maintenant développer une autre implémentation du théorème de Hohenberg Kohn, celle dite de Kohn-Sham. Celle-ci, très populaire et relativement facile à mettre en œuvre transforme le problème à N-corps en un problème à un corps dans un potentiel effectif. Cette approche est à rapprocher des méthodes de la Théorie Quantique des Champs où le physicien aime à transformer un problème à N-corps interagissant en N problèmes à un corps non interagissant et évoluant dans un potentiel effectif.

III.4.1 La DFT en pratique

Hormis le choix d'une base pour ramener la résolution de l'équation de Kohn-Sham à un problème séculaire, une autre approximation est nécessaire. Il s'agit du choix d'une modélisation adaptée pour l'énergie d'échange-corrélation. (GrossA et al, 1990 ; GrossB et al, 1995)

III.5 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devrait être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudopotentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudopotentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

Du point de vue mécanique moléculaire, un nanotube de carbone est considéré comme une grande molécule constituée par des atomes de carbone. Les noyaux des atomes sont considérés comme des points matériels. Leurs mouvements sont régis par un champ de force, qui est généralisé par l'interaction (électron-noyau) et (noyau-noyau). Habituellement, le champ de force est exprimé sous la forme d'énergie potentielle. Elle dépend uniquement sur les positions relatives des noyaux. L'expression générale de l'énergie potentielle totale, en omettant l'interaction électrostatique, est la somme d'énergies dues à des interactions liées ($c-c$) et non-liées (Van Der Walls).

$$U = U_{\rho} + U_{\theta} + U_{\tau} + U_w + U_{vdw} \quad \text{(III.31)}$$

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

Où $(U_\rho, U_\theta, U_\tau, U_w)$ sont des énergies associées aux liaisons allongées, la variation des angles, torsion et inversion, respectivement, (U_{vdw}) est l'énergie due à l'interaction non-liée de van der Walls. (Wu, 2006)]

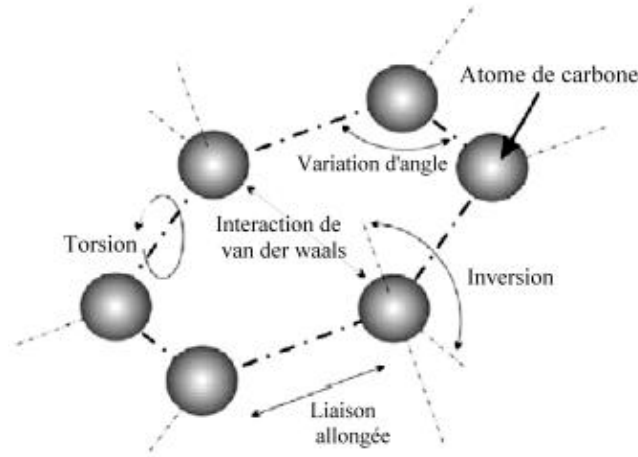


Figure III.2 L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées [Van Der Walls]

Généralement pour un nanotube monocouche (SWCNT) soumis à des chargements de traction et de torsion, l'énergie due à l'interaction non-liée de Van Der Walls est négligeable, tandis que l'énergie due à la torsion et l'inversion reste insignifiante sur l'énergie potentielle inter atomes, seul les énergies associées aux liaisons allongées et la variation des angles sont importantes dans le système énergétique potentielle totale. Par conséquent, l'équation. (III.31) peut être simplifiée par l'équation suivante:

$$U = U_\rho + U_\theta = \frac{1}{2} \sum_i K_i (dR_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_j C_j (d\theta_j)^2 \quad (\text{III.32})$$

Où $(dR_i$ et $K_i)$ sont l'allongement et la constante d'allongement de la liaison (i) , respectivement, $(d\theta_j$ et $C_j)$ sont la variation d'angle (j) et sa constante. Ainsi nous pouvons obtenir la force d'allongement et l'équation d'équilibre du moment de torsion.

$$F = KdR \quad (\text{III.33})$$

$$M = Cd\theta \quad (\text{III.34})$$

Pour donner une idée sur la simulation des nanotubes de carbone par la méthode ab initio, on a vu bien de donner quelques travaux effectués dans cet axe pour avoir une idée plus claire et essayer au future d'effectuer des simulations pareilles pour les différents types de nanomatériaux.

III.6 les calculs des structures possibles des NTC mono, bi et triple-parois

Il est à ce jour presque impossible de calculer de manière précise la masse volumique d'un lot de nanotubes. En effet, la masse volumique dépend en grande partie de la structure des nanotubes. Un faisceau de 7 SWNT d'indices de structure (10,10) possède une masse volumique théorique de 1,33 g.cm⁻³ alors qu'elle est de 1,79 g.cm⁻³ pour un faisceau similaire, composé de SWNT (10,0). Ayant utilisé la même méthode de synthèse (pour les NTC extraits) Flahaut et al., nous admettons que nous disposons des mêmes populations de NTC que celles identifiées par ces derniers, à savoir :

19% de NTC monoparois

77% de NTC doubleparoies

4% de NTC tripleparoies

Les travaux de Flahaut et al. ont également montré que les diamètres des parois internes et externes des NTC sont majoritairement compris entre 0,5 et 2,5 nm.

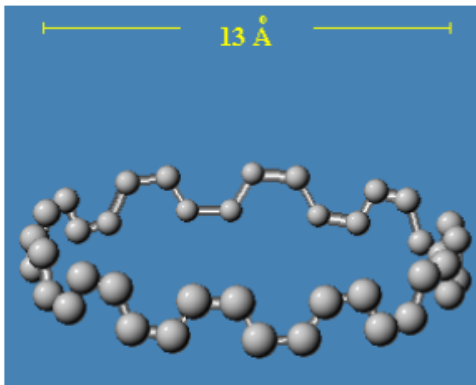
Pour simplifier les calculs de la masse volumique théorique, les nanotubes sont supposés de structure « armchair » (n,n). Nous considérons alors trois familles de NTC qui répondent assez bien aux observations de Flahaut et al. :

Structures des NTC	Diamètres (DN _{TC})
(5,5)	0,678 nm
(10,10)	1,356 nm
(15,15)	2,034 nm

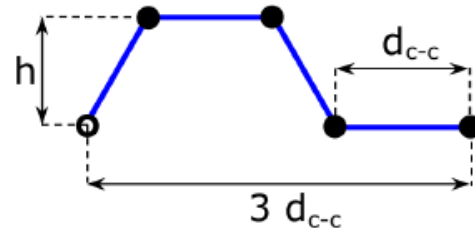
Table.III.1 Rayons théoriques de NTC monoparoies, si la distance inter-atomique (d_{c-c}) est de 0,142 nm

Le calcul des rayons théoriques des SWNT (Table.III.) et le nombre d'atomes contenu dans une maille élémentaire (plus petite tranche de NTC périodique suivant l'axe du tube : (Figure.III.3.a) peuvent facilement être calculés à partir des indices (m,n), dans un plan de graphène (paroi déployée de nanotube : Figure.III.3). Notons que pour les NTC de type « armchair », la hauteur de la maille élémentaire, notée h, est :

$$H = (\sqrt{3}/2)d_{c-c} \quad \text{(III.35)}$$



a) Exemple de maille élémentaire pour un SWNT (10,10)



b) Structure périodique de maille élémentaire d'un SWNT (10,10)

Figure.III.3. Exemple de maille élémentaire pour un SWNT (10,10)

Sur un plan de graphène (Figure.III.3), à partir des indices (m,n) et des vecteurs unitaires a_1 et a_2 il est possible de tracer le vecteur C_h (ma_1+na_2) dont la norme est en fait la circonférence des NTC. De plus, il nous est facile de compter manuellement ou par le calcul, le nombre d'atomes par maille élémentaire (Figure.III.3.a) :

– Manuellement (exemple d'un SNWT (10,10)) : la maille élémentaire d'un SWNT (10,10) (Figure.III.3.a et Figure.III.3.b) possède 40 nœuds.

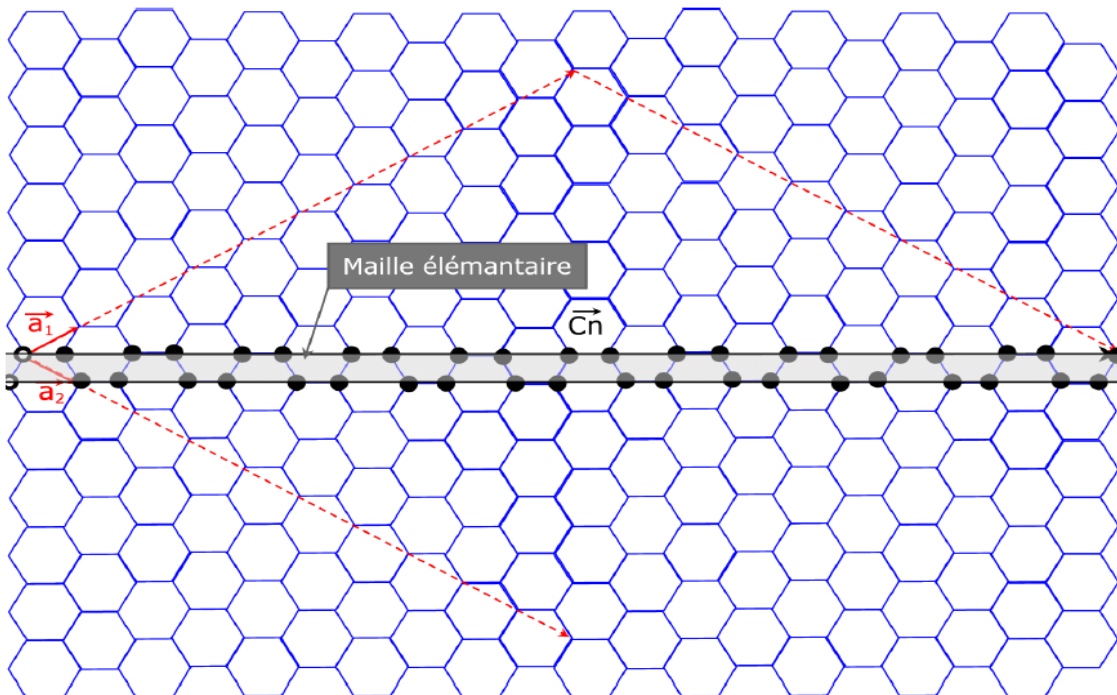


Figure.III.4. Exemple de paroi déployée pour un SWNT (10,10)

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

Un atome de carbone est localisé à chaque nœud, mais seulement 50% de son « volume » (modèle des sphères dures) est contenu dans la maille élémentaire : le reste du volume appartenant à la maille élémentaire adjacente. Ainsi, le nombre effectif d'atomes de carbone contenu dans une maille élémentaire d'un SWNT (10,10) est de 20 atomes.

– Par le calcul : la maille élémentaire peut être divisée en un nombre entier de structures périodiques identiques (Figure.III.3.b) composées chacune de deux atomes effectifs. La longueur de cette structure est égale à trois fois la distance interatomique d_{c-c} , à savoir 0,426 nm (pour $d_{c-c} = 0,142$ nm).

Afin de déterminer la structure de bande des nanotubes de carbone, les chercheurs n'ont pas pris en considération les effets possibles de la courbure de la feuille de graphène. En effet, la structure de bande des nanotubes a été déduite de celle du graphène plan. En réalité, pour des nanotubes de petits diamètres, la courbure des nanotubes peut induire un petit gap semiconducteur dans la structure de bande des nanotubes métalliques.

Seuls les nanotubes armchair devraient être suffisamment robustes à cet effet pour garder leurs propriétés métalliques. Ce gap (\approx quelques 10 meV) est faible par rapport au gap des nanotubes semiconducteurs typiques (\approx eV) et a une faible influence sur les propriétés de conduction des nanotubes à température ambiante. Un tel effet peut également être causé par une perturbation extérieure comme une tension suivant l'axe du nanotube ou une torsion.

Dans le cas des MWNTs, chaque paroi individuelle a une structure de bande différente, ce qui complique fortement l'étude de leurs propriétés. Cependant, dans la plupart des expériences sur des MWNTs individuels, il semble que la contribution au transport provient essentiellement des parois externes des nanotubes connectés, ce qui simplifie considérablement leur étude.

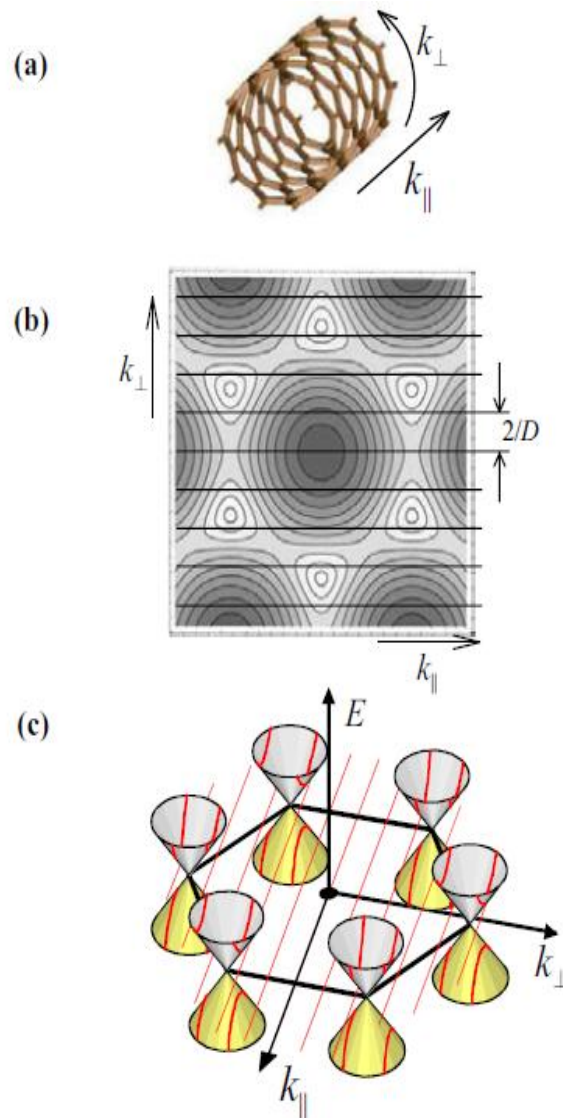


Figure.III.5. caractère quantique des ondes électroniques autour de la circonférence du nanotube.(a) Représentation schématique des axes parallèles et perpendiculaires du nanotube.(b) Représentation des contours des états de valence du graphène.Les lignes parallèles, séparées d'une distance $2/D$ où D est le diamètre, représentent les vecteurs d'onde autorisés par les conditions aux limites imposées pour un nanotube d'angle chiral $\Theta = 0$.(c) Les états électroniques proches du niveau de Fermi sont définis par l'intersection entre les vecteurs d'onde autorisés k et les cônes de dispersion du graphène aux points K.[48]

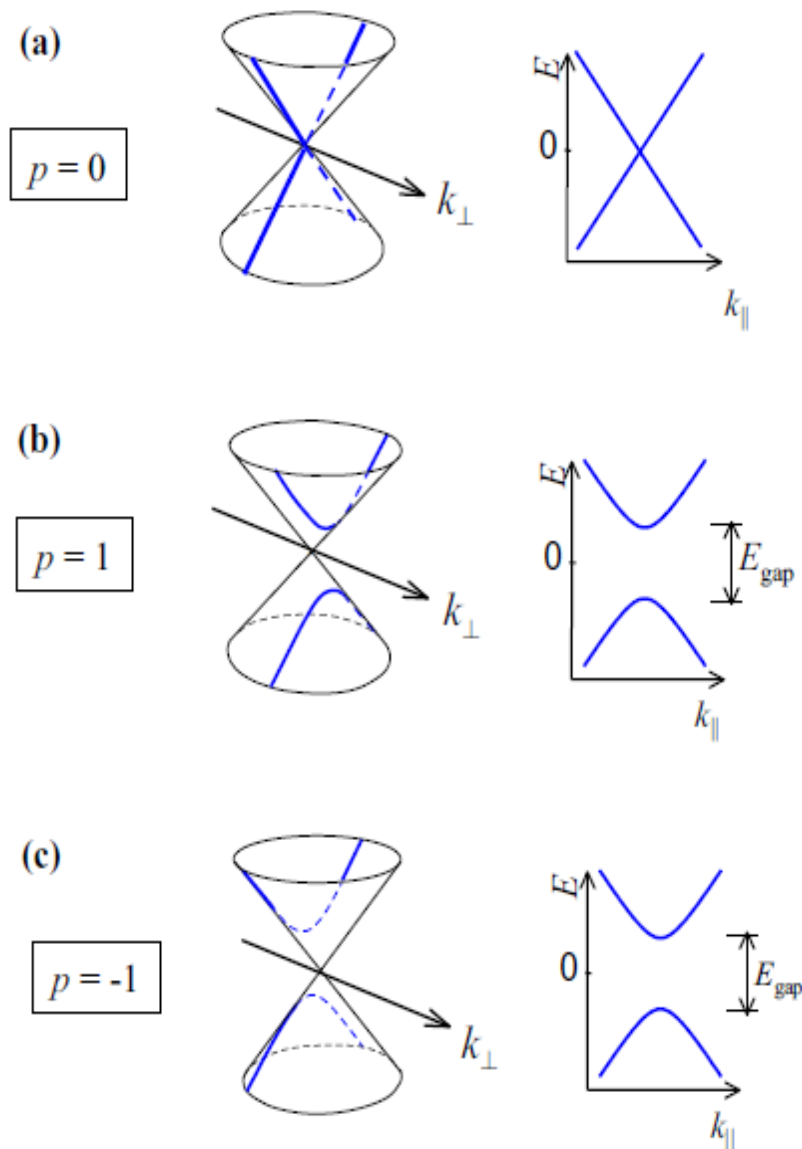


Figure.III.6. Différents alignements entre un cône de dispersion en un point K et un vecteur d'onde autorisé k .(a)Lorsque $p=0$,les indices chiraux (n,m) du nanotube sont tels que $n-m=3q$ où q est un entier.Dans ce cas, une ligne associée à un vecteur d'onde autorisé coupe le cône de dispersion au point K et le nanotube est métallique.(b), (c)-Lorsque $p=\pm 1$, l'intersection entre la ligne et le cône de dispersion se fait à côté du point K et dans ce cas, un gap semiconducteur se développe entre les bandes de conduction et de valence de la bande d'énergie .[48]

III.7 Dynamique moléculaire

Une simulation de dynamique moléculaire consiste à simuler par le calcul informatique l'évolution d'un système de particules au cours du temps.

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

Les interactions atomiques sont en réalité simulées par des modèles plus complexes à trois dimensions de telles simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension ou la prédiction de résultats expérimentaux. En pratique, cela revient concrètement à simuler le mouvement d'un groupe d'atomes dans le temps pour des conditions de température, pression et éventuellement de champs électromagnétiques connus. De nombreux cas particuliers, plus ou moins complexes existent avec par exemple des atomes qui se désintègrent en émettant de l'énergie (fission nucléaire) ou qui fusionnent (fusion nucléaire), des troupes d'atomes contenant des isotopes, sur les zones d'interfaces et/ou de corrosion (potentiel redox différent) etc..

Dans ces simulations, le temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître (entre autres) la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Pour cela, un algorithme de dynamique est utilisé pour le calcul des forces vitesses et accélérations. Pour avoir les accélérations, un algorithme de calcul de forces et potentiels est utilisé

La méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) caractérise une simulation. Par exemple on parle de dynamique moléculaire *ab initio* si le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Si en revanche les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement, on parlera de dynamique moléculaire classique.

La dynamique moléculaire s'applique aussi bien à l'étude structurale des molécules qu'à des systèmes en interaction de grande taille. Néanmoins, les capacités de calcul étant limitées, le nombre de particules dans une simulation l'est aussi. Pour simuler un matériau infini dans une, deux ou trois dimensions, on placera les particules dans un espace périodique : on parlera alors d'une boîte de simulation. Lors du calcul des forces, on devra tenir compte de cette périodicité de l'espace. En pratique, on distinguera dans la force d'interaction des termes à courte portée, qui ne seront pas affectés par la périodicité, c'est-à-dire que seules les particules les plus proches seront prises en compte, et un terme à longue portée, qui devra en tenir compte. Le terme à longue portée est généralement de type coulombien et sera calculé par la somme d'Ewald...

Issue de la physique du solide et de la chimie quantique, la dynamique moléculaire trouve désormais de nombreuses applications : biologie, biochimie, chimie organique, physique des particules, physique de l'état solide, sciences des matériaux, mécanique...

La dynamique c'est le calcul des accélérations vitesses et positions des particules pour chaque pas de temps. Plusieurs algorithmes sont utilisés, mais ils ont tous pour origine les lois de la dynamique classique de Newton discrétisées. En général le principe est d'obtenir depuis les

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

forces (et potentiels) d'interaction entre les particules, les accélérations, puis les vitesses et les positions. Algorithmes utilisés le plus fréquemment :

Algorithme "Verlet Vitesses"

Algorithme "Verlet Positions"

Algorithme "leap frog"

Algorithme "predictor corrector"

III.7.1 Forces (et potentiels/énergies)

Le calcul des forces est primordial pour une simulation de dynamique moléculaire. Deux approches peuvent être mises en œuvre pour le calcul des forces agissant sur les atomes:

les méthodes dites *ab initio* prenant en compte la structure électronique des particules et le caractère quantique des interactions mises en jeu. Quel que soit le niveau de théorie appliqué, les forces sont obtenues par l'intermédiaire du Théorème de Hellmann–Feynman :

$$F_{x_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\gamma} \right| \psi \right\rangle. \quad (\text{III.36})$$

Les méthodes dites classiques faisant intervenir des potentiels empiriques (ou champs de forces).

C'est la partie généralement la plus coûteuse en temps de calcul. Les principales interactions prises en compte sont :

Interactions à longue distance : forces de Coulomb (charges, dipôles, quadripôles...);

Interactions à courte portée : modélisées par des potentiels à deux corps (ex. potentiel de Lennard-Jones, Buckingham) :

Interaction intra moléculaires : les modèles moléculaires utilisent en général aussi des modèles d'interactions intra moléculaires dits :

« 1-2 » élongation (*stretching*), en général un potentiel harmonique est utilisé,

« 1-3 » flexion (*bending*), en général un potentiel harmonique est utilisé,

« 1-4 » torsion, en général un potentiel sinusoïdal est utilisé.

Si la simulation comprend N molécules, il y a $N(N - 1)/2$ interactions possibles. Cette croissance en n^2 génère un nombre important de calculs. Pour réduire le nombre d'interactions à déterminer, on restreint les calculs d'interactions aux molécules « les plus proches », c'est-à-

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

dire que l'on détermine une distance seuil, ou distance de troncature (*cutoff*), au-delà de laquelle les interactions sont négligées. Dans la méthode de Verlet, on prend augmente le rayon de troncature, afin que la liste d'interacteurs établie puisse servir à plusieurs étapes de simulation. Mais l'utilisation d'une sphère de troncature nécessite toujours de déterminer les distances deux à deux, c'est-à-dire $N(N - 1)/2$ distances, pour déterminer la liste des interacteurs avec chaque molécule.

Pour réduire le nombre de distances à calculer pour déterminer les listes d'interacteurs, il existe des algorithmes, comme par exemple la méthode des listes par cellule (*cell-lists*, *cell linked-lists*), une cellule pouvant être la boîte de simulation ou une de ses images :

On découpe l'espace en cellules cubiques dont l'arête est supérieure ou égale à la distance seuil ;

Pour une molécule donnée, on calcule les distances avec les molécules de la même cellule et des cellules voisines.

Si l'interaction se ressent à très longue distance, typiquement si le potentiel est en $1/r^n$ avec $n \leq 2$, la limitation par une distance de troncature introduit des erreurs. On a alors recours à des méthodes de type sommation sur un réseau infini, comme la sommation d'Ewald-Kornfeld ou l'expansion multipolaire de Ladd.

III.7.2 Simulation numérique

La dynamique moléculaire est comme son nom l'indique une méthode permettant de simuler l'évolution temporelle (dynamique) d'un système moléculaire. Elle repose généralement sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique (ou loi de Newton).

Une question mérite toutefois d'être soulevée : Comment peut-on envisager de représenter des systèmes atomiques ou moléculaires de façon explicite en utilisant la loi de Newton (appelée mécanique classique) alors que l'on sait depuis presque un siècle que seule la mécanique quantique représente correctement ces systèmes ?

La validité de l'approche « classique » peut être testée en calculant la longueur d'onde thermique de de Broglie pour le système considéré :

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{Mk_B T}} \quad (\text{III.37})$$

Où M est la masse atomique et T la température, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

L'approximation classique est envisageable si cette longueur d'onde est bien plus petite que la distance qui sépare l'atome de son plus proche voisin. Pour un liquide dans des conditions

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

thermodynamiques proches de son point triple (l'eau à 300 K par exemple) la longueur d'onde est plus de 10 fois inférieure à la distance interatomique. De manière assez générale pour une écrasante majorité des systèmes chimiques, cette approximation est parfaitement valide et l'approche quantique peut donc être négligée.

III.7.3 Les équations du mouvement

Le mouvement atomique, entraînant le mouvement moléculaire est associée à la loi de Newton :

$$F_i = m_i \cdot a_i \quad (\text{III.38})$$

Où F_i représente la somme des forces exercées sur l'atome i de masse m_i et a_i est son accélération.

On note bien que la notion de mouvement est ancrée dans cette relation car l'accélération est reliée à la vitesse, elle-même reliée à la position de la particule considérée.

La force sur un atome est obtenue à partir du calcul de l'énergie du système, généralement par une approche de type « champ de force » comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent. Notons toutefois que cette énergie peut être une énergie qui contiendra des termes issus de la mécanique quantique (par exemple la contribution de l'énergie électronique à l'énergie totale peut être obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger électronique).

Connaissant donc l'énergie du système, appelée E , on peut remonter à la force localisée sur un atome i par la relation très classique :

$$F_i = -dE/dr_i \quad (\text{III.39})$$

Il s'agit en fait de dériver l'énergie du système par rapport à la position de l'atome i . Pratiquement cela revient à estimer l'évolution de l'énergie lors d'un très petit déplacement de cet atome.

Cette relation peut être associée à la loi de Newton et l'on voit apparaître une relation mêlant l'accélération d'un atome et sa position :

$$(-dE/dr_i) = m_i \cdot a_i = m_i \cdot (d^2E/dt^2) \quad (\text{III.40})$$

On remarque que dans la mesure où l'accélération est la dérivée seconde de la position par rapport au temps, cette relation fait donc bien intervenir la notion de temps, de position et de force. Il s'agit maintenant d'intégrer cette fonction par rapport au temps pour obtenir une simulation du mouvement des atomes.

En fait, pratiquement, les positions ne peuvent pas être calculées directement avec cette relation dans la mesure où une solution analytique n'existe pas pour cette relation. Dans un premier temps les accélérations sur les atomes sont calculées avec la loi de Newton. Ensuite, on estime les vitesses en intégrant les accélérations. Les positions sont alors aussi obtenues en intégrant les vitesses :

Les positions au temps t sont utilisées pour estimer les positions au temps $t+\Delta t$, elles-mêmes ensuite utilisées pour obtenir les positions au temps $(t+2\Delta t)$ et ainsi de suite.

Il existe différents algorithmes qui permettent ces estimations de nouvelles positions. L'une des plus simples est l'algorithme dit « leapfrog », traduit par « saut de grenouille ». Ici, les

Chapitre. III Les méthodes de simulation des nanotubes de carbones

vitesse et les coordonnées ne sont pas déterminées au même temps t , mais aux temps $(t+\frac{1}{2}\Delta t)$ et $(t-\frac{1}{2}\Delta t)$ respectivement. Elle est schématisée dans le calcul d'une trajectoire de dynamique moléculaire utilisant un algorithme de type LeapFrog peut se résumer au protocole suivant :

1). résoudre l'équation permettant d'obtenir les accélérations au temps t :

$$-(dE/dr_i)=F_i=m_i \cdot a_i(t) \quad (\text{III.41})$$

2). déterminer les vitesses aux temps $(t+\frac{1}{2}\Delta t)$ à partir de leur valeur à $(t-\frac{1}{2}\Delta t)$:

$$v_i(t+\Delta t/2)=v_i(t-\Delta t/2)+a_i(t) \cdot \Delta t \quad (\text{III.42})$$

-La notion de pas d'intégration.

-Le développement de Taylor permettant d'accéder à ces valeurs entraîne nécessairement une approximation dans les résultats obtenus, dans la mesure où il est tronqué au 2^{ème} terme. La validité de ce développement de Taylor est d'autant plus grande qu'il est réalisé sur une valeur de dt petite.

-Par ailleurs, dans la mesure où cet algorithme a pour objectif de représenter correctement le mouvement des atomes les uns par rapport aux autres, il doit être en mesure de décrire les mouvements moléculaires les plus rapides. Cette contrainte existe dans tous les cas où un signal (ici un mouvement moléculaire) doit être représenté par un algorithme menant à des valeurs discrètes.

-On parle alors de fréquence de Nyquist. La fréquence de Nyquist dans le cadre de systèmes moléculaires correspond à la fréquence de la vibration interatomique la plus rapide. Cette vibration est la vibration entre les atomes lourds et l'atome d'hydrogène. Elle vaut environ 1 fs. C'est pourquoi le pas d'intégration dt dans les algorithmes ne peut pas être supérieur à cette valeur. Une possibilité pour l'augmenter est de figer les liaisons X-H dans la molécule (partant du principe qu'elles influencent peu le comportement d'une macromolécule, comme une protéine par exemple). La fréquence de Nyquist devient alors celle de la vibration C-C et le pas d'intégration peut alors atteindre 2fs, soit une augmentation de 100 %, doublant ainsi le temps de la simulation pour le même temps de calcul.

III.7.4 Le contrôle de la température

-L'évolution du système dans le temps est directement corrélée à la notion de température. En effet, les molécules ne peuvent se mettre en mouvement que si celles-ci ont une vitesse non nulle.

-Cette vitesse est en fait directement reliée à la notion de température du système.

-Dans la théorie cinétique des gaz, il est possible de relier la vitesse moyenne des atomes du gaz avec la température du système.

-On pourra au moins retenir que pour un gaz parfait, la relation entre la valeur moyenne de l'énergie cinétique des particules et la température est très simple :

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (\text{III.43})$$

-où k_B est la constante de Boltzmann, qui vaut $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$

III.8 méthode de Monte carlo

De manière générale, la simulation permet d'étudier et expérimenter un système donné dont on connaît les interactions complexes, de mesurer les effets de certains changements dans les interactions sur le comportement du système, d'expérimenter de nouvelles situations.

Lorsque dans la simulation intervient un élément aléatoire, on parle de simulation aléatoire.

Les exemples d'application sont très variés, citons par exemple :

- la simulation de files d'attente, de réseaux,
- la simulation de portefeuilles d'actifs en finance,
- la comparaison d'estimateurs en statistique,
- la recherche d'état stationnaire en physique, en économie.

Remarquons de plus que si l'on cherche une représentation fidèle des phénomènes observés, on est rapidement confronté à des difficultés dues aux calculs non explicites. Les techniques de simulation vont nous permettre d'approcher numériquement ces calculs. Nous allons développer ici les méthodes de Monte-Carlo qui ont pour essence l'utilisation d'expériences répétées pour évaluer une quantité, résoudre un système déterministe. Ces méthodes peuvent servir pour :

- le calcul d'intégrale,
- la résolution d'équations aux dérivées partielles,
- la résolution de système linéaire,
- la résolution de problèmes d'optimisation (algorithme du recuit simulé).

Considérons par exemple le problème de l'intégration numérique. Il s'agit d'approcher

$$I = \int_0^1 g(x) dx. \quad (\text{III.44})$$

Diverses méthodes classiques de type déterministe existent : rectangles, trapèzes, Simpson et

I

est approximé par une somme de la forme :

$$\sum_{i=0}^n w_i g(x_i) \quad \text{avec} \quad \sum_{i=0}^n w_i = 1 \quad \text{et} \quad (x_i)_{0 \leq i \leq n} \quad (\text{III.45})$$

bien choisis dans $[0,1]$.

La méthode de Monte-Carlo consiste à écrire cette intégrale sous la forme :

$$I = E[g(U)] \quad (\text{III.46})$$

Où U est une variable aléatoire suivant une loi uniforme sur $[0,1]$ et à utiliser la loi des grands nombres : si $(U_i)_{i \in \mathbb{N}}$ est une suite de variables aléatoires indépendantes et de loi uniforme sur $[0,1]$.

III.9 Conclusion

Après que nous avons essayé de parler de quelques méthodes de simulations en générale, nous avons introduit notre principal acteur de notre thèse qu'est le nanotube de carbone. Ainsi nous avons essayé d'expliquer les difficultés que nous pourrions rencontrer pour chaque méthode de calcul à cause de la structure complexe de ce nouveau produit et le nombre impressionnant des atomes qui le composent.

Chapitre. IV
Modèles des milieux continus(MMC)
et formulations

Chapitre IV. Modèles des milieux continus(MMC) et formulations

IV.1 Introduction

Dans ce Chapitre, basé sur la théorie nonlocal d'élasticité, un modèle élastique est développé pour la propagation de vibration dans les nanotubes de carbone à monoparois (SWCNTs). On note aussi que des expressions explicites sont dérivées pour des fréquences normales, des rapports associés d'amplitude de nanotubes et la petite échelle de longueur sur eux sont étudiées.

IV.2 Les conditions de calcul

Considérons un model de nanotube de carbone homogène de section constante A . Le NTC est soutenue par deux appuis et est soumise à un chargement réparti $p(x)$. La vibration transversale du nanotube de carbone est donnée par sa flèche $y(x, t)$ par rapport à l'axe neutre longitudinal x et au temps t .



Figure.IV.1 -Vibration transversale d'un nanotube de carbone.

IV.3 Modèle Euler- Bernoulli

La vibration se produit dans un des principaux plans de la flexion d'un NTC et dont les dimensions en coupe sont petites en comparaison de la longueur du nanotube, l'équation bien connue de la courbe de déflexion est:

$$E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} = -M \quad (\text{IV.1})$$

EI est la rigidité de flexion, et M est le moment de flexion.

La convention de signes pour les directions positives des moments de flexion et des forces de cisaillement est illustrée dans la figure. IV.2.

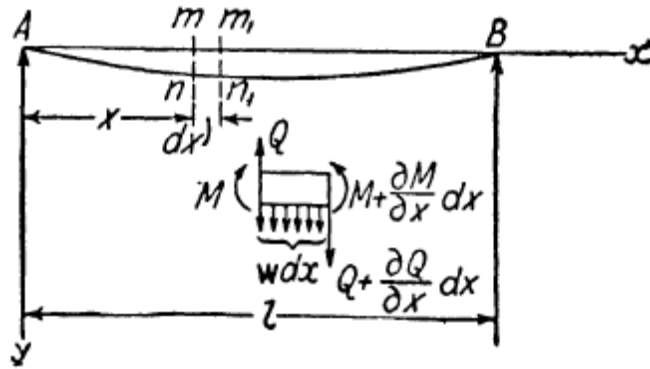


Figure.IV.2 -Notation et géométrie d'un élément du modèle Euler-Bernoulli

Différencier l'équation(II.1) deux fois nous obtenons:

$$\frac{d}{dx} \left(E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = - \frac{dM}{dx} = -Q \tag{IV.2}$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \left(E.I. \frac{d^2 y}{dx^2} \right) = - \frac{dV}{dx} = p$$

Cette dernière équation représente l'équation d'un nanotube soumis à une charge continue d'intensité $p(x)$ et peut être employée également pour obtenir l'équation de la vibration latérale.

Il est seulement nécessaire d'appliquer le principe d'Alembert et d'imaginer que le NTC vibrant est chargé par des forces d'inertie, dont l'intensité change sur la longueur du nanotube et est indiquée par :

$$p(x) = -\rho.A. \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \tag{IV.3}$$

Là où ρ est la masse volumique du NTC, et A est la section.

Substituant (IV.3) à $p(x)$ dans eq. (IV.2), l'équation générale pour la vibration latérale du nanotube devient:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(E.I. \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) = -\rho.A. \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \tag{IV.4}$$

En cas particulier d'un modèle prismatique, EI, la rigidité de flexion est constante sur la longueur du NTC et nous obtenons à partir de l'équation(IV.4) :

$$E.I \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = -\rho.A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

Où :

$$E.I \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \rho.A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0 \quad \text{(IV.5)}$$

Cette équation représente l'équation de vibration pour le modèle Euler-Bernoulli.

IV.4 Modèle Timoshenko

IV.4.1 Principe de la théorie

Cette théorie est une amélioration du modèle d'Euler-Bernoulli puisqu'elle tient compte également de l'inertie de rotation et de la déformation de cisaillement qui se produit dans un nanotube pendant qu'il vibre. Le modèle implique deux équations d'ondes couplées.

La théorie de Timoshenko (ou la théorie de modèle épais) explique tous les deux l'effet de la déformation rotatoire d'inertie et de cisaillement, qui est négligée une fois appliqué à la théorie d'Euler-Bernoulli appelée aussi la théorie mince modèle.

Dans le paragraphe précédent les dimensions en coupe du modèle ont été considérées comme très petites en comparaison de la longueur et l'équation (IV.1) a été employée pour la courbe de déflexion. Des corrections seront maintenant données, tenant compte de l'effet des dimensions en coupe sur la fréquence. Ces corrections peuvent être d'importance considérable en étudiant les modes de la vibration des fréquences plus élevées quand un nanotube vibrant est subdivisé par les coupes nodales en parties comparativement courtes.

Dans le cas du modèle de Timoshenko, le mouvement de vibration transverse est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\partial V}{\partial x} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad \text{(IV.6)}$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (\text{IV.7})$$

Où (ψ) est l'angle de rotation de la section et ($N_t = EA \alpha \Delta T$) est la force thermique.

La force de cisaillement résultante sur la section (V) et le moment de flexion résultant (M) sont donnée par ces formules [19]:

$$M = \int_A y \sigma dA \quad (\text{IV.8})$$

$$V = \int_A \tau dA \quad (\text{IV.9})$$

Où (σ, τ) sont les contraintes normales et tangentielles respectivement.

La dérivation des équations (IV.10), (IV.11) nous donne:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + N_t \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} - \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} = 0 \quad (\text{IV.10})$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \quad (\text{IV.11})$$

A partir de la théorie du modèle nonlocal Timoshenko, la loi de Hook est déterminée sous la forme [26 ; 38]:

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \sigma = E \varepsilon \quad (\text{IV.12})$$

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \tau = G \gamma \quad (\text{IV.13})$$

Où (E et G) sont le module de Young et le module de cisaillement respectivement.

$$\varepsilon = y \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (\text{IV.14})$$

$$\gamma = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (\text{IV.15})$$

A partir des équations (IV.8), (IV.9), (IV.12), (IV.13), (IV.14) et (IV.15), le moment de flexion (M) et l'effort tranchant (V) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{IV.16})$$

$$\left[1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] V = \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) \quad (\text{IV.17})$$

Où (β) est le coefficient correcteur de cisaillement, sa valeur est (9/10) pour les sections circulaire. [43]

On substituant l'équation (IV.11) dans l'équation (IV.16).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\frac{\partial V}{\partial x} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{IV.18})$$

On substituant l'équation (IV.10) dans l'équation (IV.18).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{IV.19})$$

On substituant l'équation (IV.14) dans l'équation (IV.17).

$$V = \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - N_t \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (\text{IV.20})$$

La dérivation de cette équation nous donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \beta A G \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - N_t \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (\text{IV.21})$$

On substituant l'équation (IV.21) dans l'équation (IV.10).

$$\beta A G \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N_t \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.22})$$

On substituant la dérivation de l'équation (IV.19) et l'équation (IV.20) dans l'équation (IV.11).

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta A G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.23})$$

Considérons un nanotube mono couche simplement appuyer de la longueur (L), ainsi les modes vibratoires de ce nanotube est de la forme:

$$w(x, t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad (\text{IV.24})$$

$$\psi(x, t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad (\text{IV.25})$$

$$\lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (\text{IV.26})$$

La substitution de l'équation (IV.24), (IV.25), (IV.26) dans les équations (IV.22) et (IV.23) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta A G \lambda^2 - (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(-\rho A \omega^2 + N \lambda^2)] \bar{W} + [-\beta A G \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ [-\beta A G \lambda] \bar{W} + [-\beta A G - EI \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho I \omega^2)] \bar{\psi} = 0 \end{cases} \quad (\text{IV.27})$$

L'équation (IV.27) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} -\beta A G \lambda^2 - (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(-\rho A \omega^2 + N \lambda^2) & -\beta A G \lambda \\ -\beta A G \lambda & -\beta A G - EI \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2)(\rho I \omega^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W} \\ \bar{\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{IV.28})$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\rho^2 A I (1 + e 0 a^2 \lambda^2)^2 \omega^4 - \rho (1 + e 0 a^2 \lambda^2) (N_t I \lambda^2 (1 + e 0 a^2 \lambda^2) + \beta A^2 G + E I A \lambda^2 + \beta A G I \lambda^2) \omega^2 + N_t \lambda^2 (1 + e 0 a^2 \lambda^2) (\beta A G + E I \lambda^2) + \beta A G E I \lambda^4 = 0$$

(IV.29)

La solution de l'équation (IV.28) nous donne:

$$\omega_{NT} = \sqrt{\frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\delta})}$$

(IV.30)

Où

$$\alpha = \frac{N_t \lambda^2}{\rho A} + \frac{\beta I G \lambda^2 + \beta A G + E I \lambda^2}{\rho I (1 + e 0 a^2 \lambda^2)}$$

(IV.31)

$$\delta = \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e 0 a^2 \lambda^2)^2} + \frac{N_t \lambda^2 (E I \lambda^2 + \beta A G)}{\rho^2 A I (1 + e 0 a^2 \lambda^2)}$$

(IV.32)

IV.4.2 Inertie Rotatoire

Il est facile de voir que pendant la vibration les éléments du modèle tels que le mmm_{1n1} (voir la Figure.IV.2) exécutent non seulement un mouvement de translation mais également de rotation, l'angle variable de la rotation qui est égale à la pente de la courbe de déflexion sera exprimé par dy/dx et la vitesse et l'accélération angulaire correspondante seront donnés par:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} \text{ et } \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2}$$

Par conséquent le moment des forces d'inertie de l'élément mn_1n_1 autour de l'axe par son centre de gravité et la perpendiculaire au plan xy sera:

$$- I.\rho \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2} dx$$

Le moment est pris positif quand c'est un sens horaire.

Ce moment devrait être pris en considération en considérant la variation du moment de flexion le long de l'axe du nanotube de carbone. Puis, au lieu de la première équation (IV.2), nous aurons:

$$\frac{dM}{dx} = Q - I.\rho \frac{\partial^3 y}{\partial x \partial t^2} \tag{IV.32}$$

Substitution cette valeur de dM/dx dans l'équation à la courbe de déflexion:

$$E.I \frac{d^4 y}{dx^4} = - \frac{d^2 M}{dx^2}$$

Et en utilisant l'équation (IV.3), nous obtenons :

$$E.I. \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = -\rho.A. \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + I.\rho. \frac{\partial^4 y}{\partial x^2 \partial t^2} \tag{IV.33}$$

C'est l'équation pour la vibration latérale des nanotubes de carbone, dans laquelle la deuxième limite du bon côté représente l'effet de l'inertie rotatoire.

IV.5 le modèle élastique nonlocal de nanotubes de carbone double paroi avec l'effet de la température

Les équations du mouvement de vibration transversale de nanotubes selon la théorie d'Euler peuvent être obtenues en tant que :

$$\frac{\partial Q}{\partial x} + N, \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + p(x) = \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \tag{IV.34}$$

Où $p(x)$ est la force transversale distribuée le long de l'axe x , $w(x,t)$ est la flexion transversale, ρ est la densité massique, A est la section de coupe du nanotube, et Q est la force de cisaillement résultante sur la coupe, qui satisfait la condition d'équilibre de moment suivante :

$$Q = \frac{\partial M}{\partial x} \tag{IV.35}$$

N_t est une force axiale additionnelle qui dépend de la température T et de coefficient de dilatation thermique de nanotube α . Cette force peut être exprimée comme suit :

$$N_t = -E A \alpha T \tag{IV.36}$$

Le moment de flexion résultant M dans l'Equation (IV.35) est défini ci après :

$$M = \int_A y \sigma dA \tag{IV.37}$$

Où σ est la contrainte axiale nonlocal de la théorie nonlocal [33] de milieu continu [32].

La relation constitutive nonlocal unidimensionnelle pour le nanotube peut être écrite en tant que :
[31 ; 17 ; 25]

$$\sigma - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = E \varepsilon \tag{IV.38}$$

Pour le cas où l'effet thermique est pris en considération, l'Equation (IV.12) devient :

$$\sigma - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} = E \varepsilon - E \alpha T \tag{IV.39}$$

Où E est le module de Young, a est une longueur caractéristique interne, e_0 est une constante propre à chaque matériau. Avec l'hypothèse d'Euler Bernoulli pour la petite flexion, la déformation axiale est donnée par [43] :

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{IV.40})$$

Où y est la coordonnée transversale mesurée positivement dans la direction de la flèche. Selon les Equations (IV.13) et (IV.14), la relation (IV.11) peut être exprimée ainsi :

$$M = (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (\text{IV.41})$$

Où $I = \int_A y^2 dA$ est le moment de l'inertie.

Par substitution Equations (IV.34), (IV.35) et (IV.36) dans (IV.37), le moment de flexion M et la force de cisaillement nonlocal Q peuvent être obtenus dans égalités suivantes :

$$M = -E I \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e_0 a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - p(x) + E A \alpha T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (\text{IV.42})$$

Et

$$Q = -E I \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e_0 a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - \frac{\partial p(x)}{\partial x} + E A \alpha T \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (\text{IV.43})$$

L'équation du mouvement (IV.8) peut être exprimée ainsi par la flexion transversale comme suit :

$$p(x) = E I \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + E A \alpha T \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} + E A \alpha T \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right) \quad (\text{IV.44})$$

C'est l'équation générale pour des vibrations transversales d'un modèle élastique sous la pression transversale répartie et l'effet thermique sur la base d'élasticité nonlocal. On note que quand le paramètre a tend vers zéro, l'équation ci-dessus se réduit à l'expression classique d'Euler Bernoulli (IV.34).

On sait que les nanotubes de carbone double parois sont distingués de la poutre élastique traditionnelle par leurs couche creuse double structures et les forces associées de Van Der Waals d'intertube. Puisque les CNTs ont la conductivité thermique élevée, on peut considérer que la variation de température est uniformément distribuée dans CNT. Cette équation (IV.44) peut être employée à chacun des nanotubes intérieurs et extérieurs des nanotubes de carbone doubles parois. Supposant que les nanotubes intérieurs et extérieurs ont la même épaisseur et constantes matérielles efficaces, nous avons alors :

$$p_{12} = E I_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 p_{12}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{IV.45a})$$

$$- p_{12} = E I_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 p_{12}}{\partial x^2} \right) \quad (\text{IV.45b})$$

Où les indices inférieurs 1 et 2 sont employés pour désigner les quantités liées aux nanotubes intérieurs et extérieurs, respectivement, p_{12} est la pression de Van Der Waals par unité de longueur axiale exercée sur le nanotube intérieur par le nanotube extérieur.

La flexion de deux nanotubes est couplée par la force de Van Der Waals. Le potentiel d'interaction de Van Der Waals, en fonction de l'espacement de couche intercalaire entre deux nanotubes adjacents, peut être estimé par le modèle de Lennard Jones. Le potentiel d'interaction de couche intercalaire entre deux nanotubes adjacents peut être simplement rapproché par le potentiel obtenu pour deux monocouches plates de graphite, noté $g(\delta)$, où δ est l'espace entre couches. Pour la propagation de vibration actuelle dans les nanotubes de carbone sous de petites déformations, la pression de Van Der Waals $p_v(x,\theta)$ à un point quelconque entre deux nanotubes adjacents devrait être une fonction linéaire du saut de flexion à ce point, ainsi nous avons :

$$p_v = \left[\frac{dg(\delta)}{d\delta} \right]_{\delta=\iota} + c(\Delta w) \quad (\text{IV.46a})$$

Où

$$c = \left. \frac{d^2g}{d\delta^2} \right|_{\delta=\iota} \quad (\text{IV.46b})$$

ι est l'espacement initial de couche intercalaire avant la déformation, qui est égale ou très près de l'épaisseur représentative d'un CNT, (Δw) exprime le saut de flexion dû à la déformation, et c est le coefficient d'interaction de Van Der Waals. Dans l'Eq. (IV.20) les énergies potentielles d'interaction entre deux nanotubes adjacents d'un CNTs sont décrites par le potentiel de Lennard

Jones de milieu continu (LJ), qui peut être exprimé approximativement en termes d'espacement de couche intercalaire δ comme le suivant :

$$g(\delta) = K \left[\left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^4 - 0.4 \left(\frac{\delta_0}{\delta} \right)^{10} \right] \quad (\text{IV.47})$$

Où $\delta_0 = 0.34 \text{ nm}$ est l'espacement de couche intercalaire d'équilibre et $le K$ est une constante.

Substitution des données obtenues en référence [Satio et al, 2001] pour deux SWCNTs concentrique dans l'Eq. (IV.21), nous obtenons la valeur suivante :

$$K = -61.665 \text{ meV/atom.} \quad (\text{IV.48})$$

Puisque l'espacement initial de couche intercalaire est très près de l'espacement de couche intercalaire d'équilibre auquel $dg(\delta)/d\delta = 0$ décrit par Girifalco.

Le premier terme de l'Equation (IV.20a) est négligeable, reflétant le fait que toutes les pressions initiales de couche intercalaire disparaissent. Ici, le coefficient d'interaction c est calculé à l'espacement initial de couche intercalaire (environ 0.34 nm). Le coefficient d'interaction de Van Der Waals par unité de longueur entre deux nanotubes, qui peuvent être estimés par :

$$c = \frac{320 (2R_1) \text{ erg / cm}^2}{0.16 d^2} \quad (d = 0.142 \text{ nm}) \quad (\text{IV.49})$$

Où R_1 est le rayon du nanotube intérieur.

Pour des vibrations de petite amplitude, la pression de Van Der Waals devrait être une fonction linéaire de la différence des débattements des deux couches adjacentes au point comme suit :

$$p_{12} = c(w_2 - w_1) \quad (\text{IV.50})$$

Introduction d'Equation. (IV.49) dans l'Equation. (IV.45a) et (IV.45b) nous aurons :

$$c(w_2 - w_1) = EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_1 \alpha T \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} - c \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_2 - w_1) \right) \quad (\text{IV.51a})$$

$$-c(w_2 - w_1) = EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left(\rho A_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^2 \partial t^2} + E A_2 \alpha T \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + c \frac{\partial^2}{\partial x^2} (w_2 - w_1) \right) \quad (\text{IV.51.b})$$

Avec l'effet de la petite échelle de longueur incluse, ces deux équations décrivent les vibrations transversales libres de nanotubes de carbone double paroi sous l'effet thermique, et elles sont couplées ensemble par l'interaction de Van Der Waals. On note que ces deux équations (IV.51a) et (IV.51b) sont semblables à ceux obtenues par Heireche et al [27].

III.6. Structure atomique du nanotube de carbone monoparoi (SWCNT):

Le nanotube de carbone monoparoi (SWCNT) est théoriquement fait par enroulement d'une feuille de graphène (Figure.I. 1). La structure fondamentale des nanotubes de carbone peut être classée sous trois catégories comme zigzag, armchair et chiral en terme du vecteur chiral (\vec{c}_h) et l'angle chirale (θ) donnée dans (Figure. I.7, chap. I).

Le vecteur chiral peut être exprimé par des vecteurs de base (\vec{a}_1) et (\vec{a}_2) (Figure. I.7):

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (\text{IV.52})$$

la paire d'entiers (n, m) représente les indices de translation, qui décident de la structure du nanotube de carbone autour de sa circonférence.

La relation entre les entiers (n, m) et l'angle chirale est donnée par la relation suivante [40] :

$$\theta = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{(m^2 + n^2 + mn)}} \quad \text{(III.53)}$$

La relation entre les entiers (n, m) et le diamètre du SWCNTs est donnée comme suit :

$$d = a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)} / \pi \quad \text{(IV.54)}$$

Où a est la longueur de la liaison carbon-carbon et qui est égale à 1.42Å.

IV.7.Structure atomique de nanotubes de carbone monoparoi (SWCNTs):

La théorie de l'élasticité nonlocal du milieu continu proposé par Eringen [31 ; 32] suppose que la contrainte en un point de référence est considéré comme une fonction du champ de contrainte à chaque point du corps. Dans la limite où les effets des déformations en des points autres que les x sont négligées, on obtient la théorie classique de l'élasticité ou locale. Pour les solides élastiques homogènes et isotropes, l'équation constitutive d'élasticité nonlocal peut être donnée par Eringen [31 ; 32].

Le tenseur des contraintes Nonlocal (t) au point (x') est défini par:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j} &= 0 \\ \sigma_{ij}(x) &= \int K(|x - x'|, \tau) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(x') dV(x'), \quad \forall x \in V \quad \text{(IV.55)} \\ \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \end{aligned}$$

Où (C_{ijkl}) est le tenseur classique des contraintes macroscopiques au point x' , σ_{ij} et ε_{ij} sont des tenseurs des contraintes et de déformations respectivement. $K(|x - x'|, \tau)$ est la fonction de

Kernel et $\tau=e_0a/l$ est une constante de matière qui dépend de la longueur caractéristique interne et externe (tel que le pas du réseau et la longueur d'onde), Où e_0 est une constante appropriée pour chaque matériau, a est une longueur caractéristique interne, par exemple, la longueur de liaison (C-C), paramètre de maille, la distance granulaire, et (l) est une longueur caractéristique externe.

Les relations constitutives nonlocal pour le présent nanomodèle peuvent être estimées à une forme unidimensionnelle comme :

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma_x = E \varepsilon_x \quad (\text{IV.56})$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \tau_{xz} = G \gamma_{xz} \quad (\text{IV.57})$$

Où E et G sont le module de Young et le module de cisaillement, respectivement, et γ_{xz} est la déformation de cisaillement. Ainsi, le paramètre d'échelle (e_0a) dans la modélisation conduira à l'effet de la petite échelle sur la réponse des structures à taille nano. Les expressions de la déformation axiale et de cisaillement sont : [42]

$$\varepsilon_x = z \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (\text{IV.58})$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi$$

Où (ψ) est l'angle de la section transversale du nanotube et (w) est le déplacement transversal.

La force de cisaillement et le moment de flexion peuvent être définis comme suit :

$$M = \int_A z \sigma_x dA \quad (\text{IV.59})$$

$$T = \int_A \tau_{xy} dA$$

En se basant sur les équations.(IV (57-58)), le moment de flexion M et la force de cisaillement T , pour le modèle nonlocal, peut être exprimé comme suit :

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) M = EI \frac{d\psi}{dx} \quad (\text{IV.60})$$

$$\left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) T = \beta GA \left(\frac{dw}{dx} + \psi\right) \quad (\text{IV.61})$$

Où :

$I = \int z^2 dA$ est le moment d'inertie, A est l'aire de la section du nanotube de carbone, et (β) est le facteur de correction de cisaillement qui est utilisé pour compenser l'erreur due à la constante de la déformation de cisaillement qui est supposée égale à $(10/9)$ pour une forme circulaire de la surface transversale [43].

En utilisant la théorie de Timoshenko, les équations d'équilibre et la force du moment sur la structure unidimensionnelle de vibrations transversales d'un nanotube de carbone élastique peut être facilement donnée comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{IV.62})$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - T = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (\text{IV.63})$$

Où x est la coordonnée axiale, w est la déviation transversale du SWCNT, (ψ) est l'angle de rotation la section transversale du nanotube de carbone, ρ est la masse volumique du matériau, I est le second moment d'inertie, M est le moment de flexion résultant et T est la force de cisaillement résultante, respectivement.

En se basant sur les équations. IV (60-62-63), on peut obtenir les équations suivantes :

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{IV.64})$$

Substituant l'équation.(IV.61) dans l'équation.(IV.62), on peut obtenir :

$$T = \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e_0 a^2 \left[\rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (\text{IV.65})$$

Substituant l'équation IV.65 dans l'équation.IV.62, on obtient :

$$\beta AG \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.66})$$

En se basant sur les équations (IV.64, IV.65 et IV.63), on aura l'égalité suivante :

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.67})$$

Il est possible trouver une solution analytique pour des conditions aux limites simplement appuyé pour le problème actuel, le modèle du (SWNT) est supposé simplement appuyé.

Comme résultat, les conditions aux limites ont la forme suivante :

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (\text{IV.68})$$

Où (\bar{W}) est l'amplitude de la flexion du nanotube de carbone et ($\bar{\psi}$) est l'amplitude de l'inclinaison (la pente) du nanotube de carbone due à la déformation de flexion seulement. En outre, (ω) est la fréquence.

$$\omega_{NT} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\beta IG \lambda^2 + \beta AG + EI \lambda^2}{\rho I (1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{\beta IG \lambda^2 + \beta AG + EI \lambda^2}{\rho I (1 + e_0 a^2 \lambda^2)} \right)^2 - 4 \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2}} \quad (\text{IV.69})$$

Si ni l'inertie de rotation ni la déformation de cisaillement sont prise en compte, les équations (IV.66) et (IV.67) conduisent à l'équation dynamique d'un modèle d'Euler élastique non local comme suit:

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.70})$$

La condition de solution non nulle (\bar{w}) de l'équation (IV.70) donne la fréquence du modèle nonlocal d'Euler comme suivant :

$$\omega_{NE} = \sqrt{\frac{EI \lambda^4}{\rho A (1 + e_0 a^2 \lambda^2)}} \quad (\text{IV.71})$$

IV.8. Conclusion

Après que nous avons formulé les équations utilisées dans les différents calculs des nanotubes de carbones que nous avons choisi avec détailles et précisions, ainsi que les données des dimensions théoriques et expérimentales, nous allons enfin passer au dernier chapitre pour exposer nos résultats et essayer de les expliquer en détail.

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction

En se basant sur les formulations développées dans le chapitre III, les propriétés vibratoires des nanotubes monoparois sont discutées dans cette section. Les résultats incluant les effets du paramètre d'échelle, du nombre de mode de vibration et le rapport de dimension des SWCNTs sont présentés. De plus, les propriétés vibratoires des différents nanotubes avec différentes chiralités sont comparées pour mettre en évidence l'effet de la chiralité.

V.2 Données

En se basant sur la simulation de la dynamique moléculaire (DM), le module d'Young utilisé dans ce travail, pour les trois types des nanotubes de carbone monoparois (armchair, zigzag et chiral) sont calculés par Bao et al [39] ont indiqué que le module d'Young des SWCNTs sont dans l'intervalle de 929.87 ± 11.5 GP (Table IV.1), lorsqu'ils sont faiblement affectés par le rayon et la chiralité du nanotube. Les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentales [44 ; 45]. Les paramètres utilisés dans le calcul des SWCNTs sont donnés comme suit :

-l'épaisseur effective des CNTs est prise égale à 0.34 nm [39].

-la masse volumique $\rho = 2.3 \text{ g/cm}^3$ [18]

-le coefficient de poisson $\nu = 0.25$ [18].

Pour étudier l'effet du paramètre d'échelle sur les propriétés dynamiques des SWCNTs, les résultats incluant et excluant le paramètre nonlocal sont comparés. Le rapport des résultats considérant le paramètre nonlocal à ceux excluant le paramètre nonlocal est donné par :

$$\chi_N = \frac{\omega_{NT}}{\omega_{LT}}$$

Où (ω_{LT}) et (ω_{NT}) sont les fréquences basées sur la théorie du modèle de Timoshenko local et nonlocal, respectivement. Le rapport de fréquence (χ_N) serve comme un indice pour évaluer quantitativement l'effet du paramètre d'échelle sur les caractéristiques vibratoires du CNT.

Table V. 1: listes des valeurs des modules d' Young pour différentes chiralités en utilisant la simulation de la MD (Bao et al, 2004)

(n,m)	diameter (nm)	Young's modulus (GPa)
Armchair		
(8,8)	1,0848	934.960
(10,10)	1,3560	935.470
(12,12)	1,6272	935.462
(14,14)	1,8984	935.454
(16,16)	2,1696	939.515
(18,18)	2,4408	934.727
(20,20)	2,7120	935.048
Zigzag		
(14,0)	1,0960	939.032
(17,0)	1,3309	938.553
(21,0)	1,6441	936.936
(24,0)	1,8789	934.201
(28,0)	2,1921	932.626
(31,0)	2,4269	932.598
(35,0)	2,7401	933.061
Chiral		
(12,6)	1,2428	927.671
(14,6)	1,3917	921.616
(16,8)	1,6571	928.013
(18,9)	1,8642	927.113
(20,12)	2,1921	904.353
(24,11)	2,4269	910.605
(30,8)	2,7165	908.792

Dans la présente étude, Fig. IV. 1 présente les valeurs des rapports de fréquence (ω_{NT}/ω_{NE}) du nanotube de carbone de type zigzag (14,0) obtenues en utilisant le modèle nonlocal de Timoshenko (NT) et le modèle nonlocal d'Euler (NE) en fonction du rapport (longueur/diamètre) pour différents nombres de modes (N). Il peut être conclu que la différence entre les résultats prédis par NT et NE sont négligés lorsque $(l/d) > 20$ pour le mode fondamental. Cela est dû au fait que l'effet de cisaillement est négligeable pour de longues nanotubes.

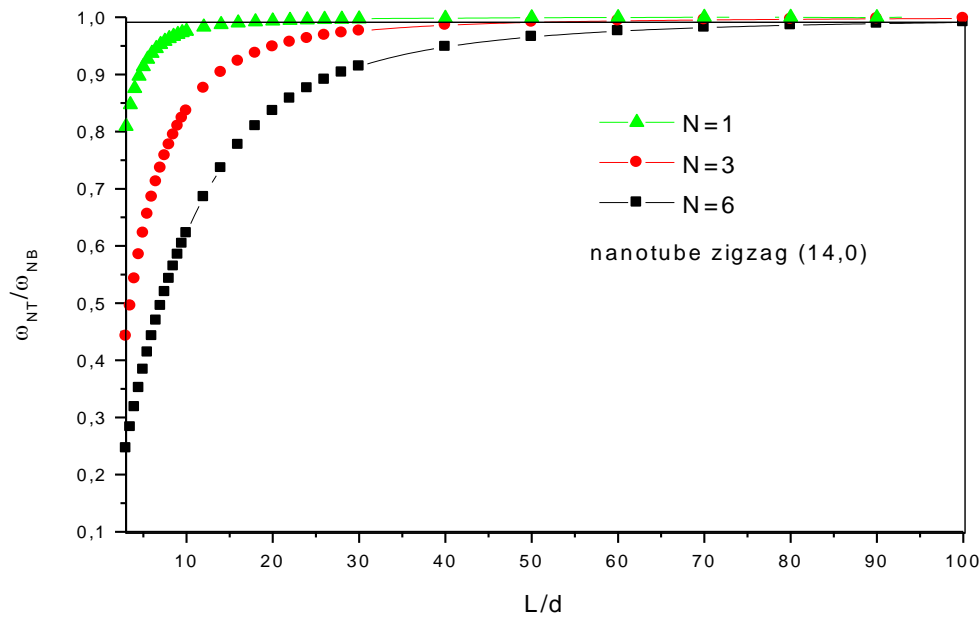


Fig. V. 1: Les valeurs des rapports de fréquence (ω_{NT}/ω_{NB}) du nanotube de carbone zigzag (14,0), en fonction du rapport longueur/diamètre pour différents nombre de mode(N) en utilisant le modèle de nonlocal de Timoshenko (NT) et le modèle nonlocal d'Euler (NB); Le paramètre d'échelle est égale à($e_0a=2nm$).

Les figures. (V.2- V.4) montrent la dépendance des rapports de fréquence (χ_N) sur la chiralité du nanotube de carbone pour différentes valeurs du paramètre d'échelle et du nombre de mode de vibration des SWCNTs.

Le rapport géométrique (l/d) est considéré égal à 10 et le paramètre d'échelle $e_0a = 0 ; 0.5 ; 1 ; 1.5$ et 2 nm .Il est clairement constaté à partir des figures (V.2- V.3) que les rapports de fréquence (χ_N) sont inférieurs à l'unité. Cela montre que l'utilisation de la théorie local de Timoshenko, pour l'analyse des CNT mène à une sûre estimation de la fréquence si l'effet d'échelle entre les atomes de carbone individuels dans les CNT est négligé.

Au fur et à mesure que le paramètre d'échelle (e_0a) augmente, les fréquences obtenues par le modèle nonlocal de Timoshenko deviennent inférieure à celle des fréquences du modèle local. Cette réduction est spécialement significative pour les modes élevés de vibration, et par conséquent l'effet d'échelle ne peut pas être négligé. La réduction peut être expliquée comme suit :

L'effet d'échelle rend les CNTs plus flexibles car le modèle nonlocal peut être considéré comme des atomes liés par des ressorts élastiques [20], tandis que le modèle local suppose que la raideur du ressort est de valeur infinie. Par conséquent, le modèle nonlocal doit être

utilisé lorsqu'on a besoin des prédictions exactes des hautes fréquences des micro-nanostructures.

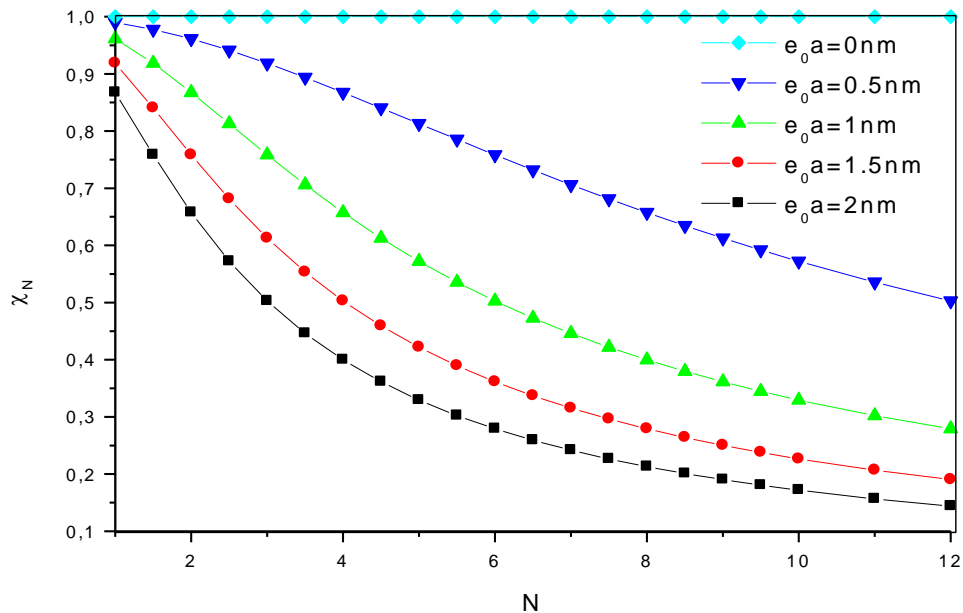


Fig. V. 2: Relation entre les valeurs du rapport (χ_N), l'effet de la petite échelle ($e_0 a$) et le nombre de mode (N) du nanotube de carbone zigzag (14,0). La valeur de (L/d) est égale à 10.

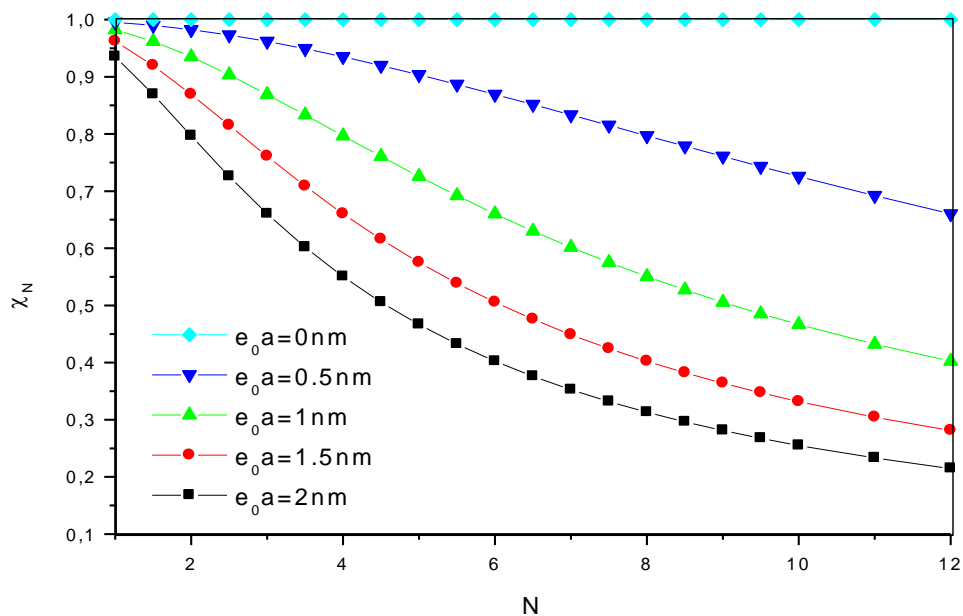


Fig. V. 3: La relation entre les valeurs du rapport (χ_N), l'effet du paramètre d'échelle ($e_0 a$) et le nombre de mode (N) du nanotube de carbone chiral (16,8). La valeur de (L/d) est égale à 10.

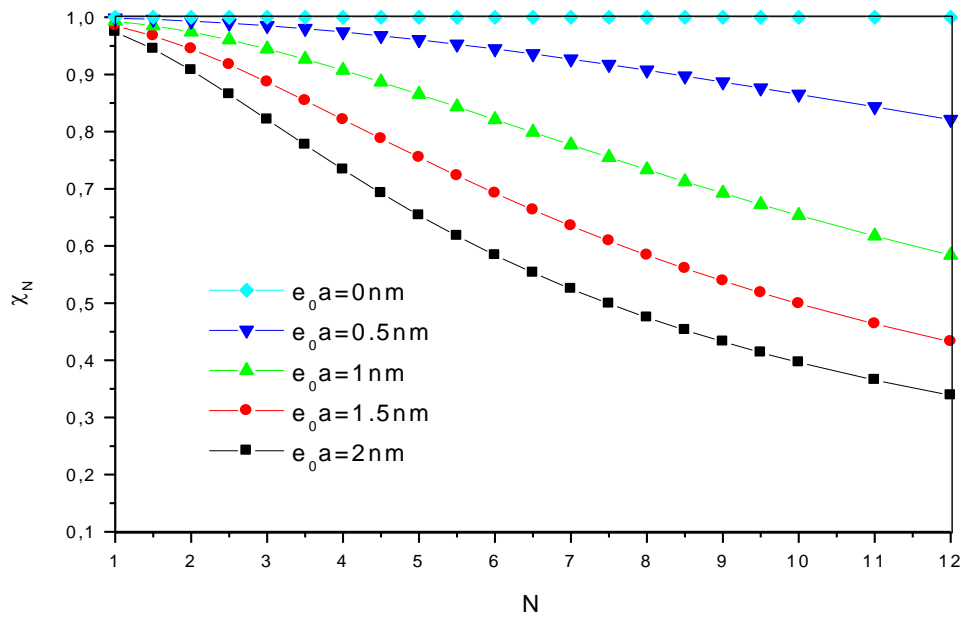


Fig. V. 4: La Relation entre les valeurs du rapport (χ_N), le paramètre d'échelle ($e_0 a$) et le nombre de mode (N) du nanotube de carbone **armchair (20,20)**. La valeur de (L/d) est égale à 10.

Il peut être constaté que l'intervalle des rapports des fréquences (χ_N) pour ces chiralités du CNT sont très différentes.

La figure. V.5 confirme ce point pour le mode fondamental de SWNT et le coefficient d'échelle $e_0 a = 2 \text{ nm}$, en montrant les différentes variations des rapports de fréquence (χ_N) en fonction du rapport de dimension (les rapports longueur-diamètre). Comme toujours, pour les CNT avec les plus grandes valeurs de diamètres, cette dépendance devient très faible. La raison de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone avec un diamètre plus petit présente une courbure plus grande, ce qui entraîne une déformation plus importante des liaisons C-C. Dans d'autres, il peut être vu à partir de cette Figure. IV.5 que comme les rapports des dimensions du SWCNT augmentent, le rapport de fréquence (χ_N) augmente également, Cependant, on constate que l'effet de la petite échelle sur les rapports de fréquence (χ_N) est plus affectée par les valeurs de rapport de dimension faible. Par conséquent, il est clair que l'effet d'échelle est important pour les courts CNTs.

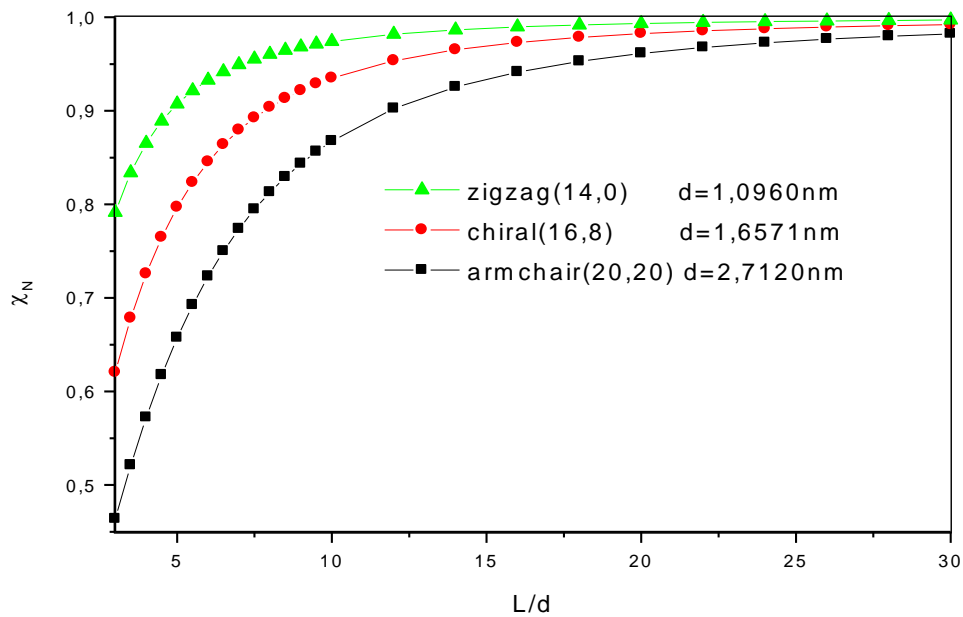


Fig. V. 5: Effet du rapport de dimension et la chiralité du nanotube de carbone sur les valeurs du rapport (χ_N) dans le mode fondamental et le paramètre d'échelle ($\epsilon_{0a}=2\text{nm}$).

La figure. V.6 montre les distributions du rapport (χ_N) pour différents nombres de mode (N) et différentes chiralités des SWCNTs avec un rayon identique. Dans le présent calcul, une valeur constante du paramètre nonlocal ($\epsilon_{0a} = 2 \text{ nm}$) et le rapport de dimension ($L / d = 10$) sont utilisés. Il est clairement vu depuis la figure. V.6 que comme les rapports des dimensions du SWCNT augmente, le rapport de fréquence (χ_N) augmente également. En outre, comme le numéro de mode de vibration augmente, l'effet d'échelle sur les rapports de fréquences (χ_N) augmente.

Cette importance des effets nonlocaux dans les modes plus élevés est attribuée à l'influence de petites longueurs d'onde dans les modes élevés. Pour les petites longueurs d'ondes, les interactions entre les atomes augmentent, ce qui conduit à une augmentation des effets non locaux. D'une autre partie, il est clair selon la figure.V.6 que les distributions du rapport (χ_N) pour différentes chiralités de SWNT avec le même rayon sont identiques. En comparant Figure.V.5 et figure.V6, les distributions de rapport (χ_N) sont indépendantes du vecteur de chiralité des CNTs, mais dépendent du rayon de CNTs.

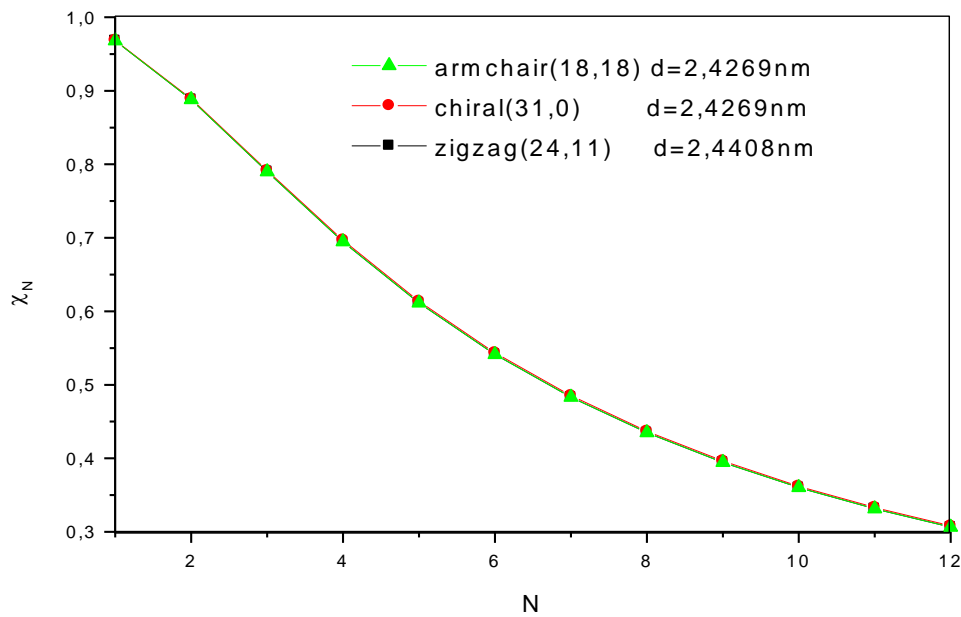


Fig. V. 6: Les distributions du rapport (χ_N) pour différents nombres de mode (N). Le vecteur chiral du CNTs, est (18,18),(31,0) et (24,11), respectivement; le paramètre d'échelle est égale à ($e_0a=2\text{nm}$); le rapport de dimension est ($L/d=10$).

Les valeurs du rapport (χ_N) de CNTs avec différents rapports (longueur-diamètre) et chiralité différente, armchair, chiral et zigzag pour les premiers et les sixièmes modes basées sur le modèle de Timoshenko nonlocal sont répertoriées dans (tableau.IV.2). Une valeur constante de paramètre nonlocal ($e_0a = 2 \text{ nm}$) et les valeurs de module de Young pour différentes chiralités sont employées. Le module de Young des SWCNTs utilisé dans cette étude est simulé à l'aide du programme de simulation de la dynamique moléculaire (MD) par Bao et al. [39].

Les résultats montrent la dépendance des rapports de fréquence (χ_N) sur différentes chiralités de nanotube de carbone, le rapport de dimension et le nombre de mode de vibration. En outre, les valeurs des rapports de fréquences augmentent également en tant que les valeurs des diamètres des nanotubes de carbone augmente pour différentes chiralités de nanotube de carbone. Par conséquent, il peut être constaté que les valeurs des rapports de fréquence sont légèrement plus grandes pour les rapports longueur-à-diamètre supérieur et extrêmement grande pour les rapports inférieurs longueur-à-diamètre, avec un nombre croissant de mode.

Table V. 2: listes des valeurs des rapports de fréquence (χ_N) pour différentes chiralités, nombre de mode de vibration (N) et les rapports (L/d) du nanotube de carbone en utilisant le modèle nonlocal de Timoshenko quand la valeur du paramètre d'échelle est égale à ($e_0 a = 2nm$).

(n,m)	L/d =10		L/d =100	
	N=1	N=6	N=1	N=6
armchair				
(8,8)	0.865331	0.276531	0.998327	0.944586
(10,10)	0.907329	0.338461	0.998928	0.963458
(12,12)	0.932870	0.396289	0.999255	0.974196
(14,14)	0.949353	0.449760	0.999453	0.980847
(16,16)	0.960536	0.498800	0.999581	0.985237
(18,18)	0.968427	0.543478	0.999669	0.988281
(20,20)	0.974196	0.583973	0.999732	0.990476
chiral				
(12,6)	0.892430	0.313088	0.998724	0.956942
(14,6)	0.911416	0.346313	0.998982	0.965213
(16,8)	0.935039	0.402392	0.999282	0.975084
(18,9)	0.947623	0.443260	0.999432	0.980158
(20,12)	0.961291	0.502668	0.999589	0.985532
(24,11)	0.968083	0.541300	0.999665	0.988149
(30,8)	0.974279	0.584614	0.999733	0.990507
zigzag				
(14,0)	0.867557	0.279175	0.998361	0.945626
(17,0)	0.904292	0.332898	0.998887	0.962146
(21,0)	0.934107	0.399742	0.999270	0.974703
(24,0)	0.948379	0.446069	0.999441	0.980459
(28,0)	0.961291	0.502668	0.999589	0.985532
(31,0)	0.968083	0.541300	0.999665	0.988149
(35,0)	0.974703	0.587940	0.999737	0.990668

V.3 Conclusion

Enfin, nous avons aboutit à des résultats qui sont en accord avec d'autres dans des revues internationales de renommée et nous souhaiterons ne pas s'arrêter à ce point. Aussi, nous allons essayer de continuer notre recherche dans le domaine nanométrique, précisément les nanotubes de carbone mais dans plusieurs axes et spécialités pour enrichir nos bibliothèques ainsi que pour aider nos chercheurs à travailler chacun dans son domaine et avoir de différentes résultats et leurs utilisations dans notre vie quotidienne et scientifique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse étudie l'analyse des vibrations de SWCNT basé sur la théorie du modèle de Timoshenko nonlocal. Les formulations théoriques comprennent l'effet de la petite échelle, le nombre de mode de vibration, le rapport de dimension et les chiralités de différents nanotubes de carbone, zigzag, chiral et armchair. Les équations du mouvement et les conditions aux limites pour les SWCNTs sont résolues et les rapports de fréquence sont obtenus. Selon notre étude, les résultats montrent la dépendance des rapports de fréquence sur la chiralité des nanotubes de carbone, des coefficients de la petite échelle, le rapport de dimension et le numéro de mode. Cependant, on observe que plus le nombre de mode augmente, l'effet d'échelle sur les rapports de fréquence (χ_N) augmente. La raison des effets nonlocaux dans les modes plus élevés est attribuée à l'influence de la petite longueur d'onde lorsque les interactions entre les atomes sont en augmentation. En outre, les rapports de fréquence (χ_N) ne sont pas affectés par le nombre des chiralités armchair, chiral et zigzag, mais sont affectés par le diamètre du nanotube de carbone. Cet effet est plus prononcé pour les nanotubes courts et de plus petit diamètre. La raison de ce phénomène est que les nanotubes de carbone avec un diamètre plus petit présentent une courbure plus grande, ce qui entraîne une déformation plus importante des liaisons C-C. Cependant, les résultats montrent qu'en utilisant le modèle de Timoshenko nonlocal (NT), on obtient un effet plus grand que le modèle nonlocal d'Euler (NE) pour les nanotubes courts. En outre, la différence entre les deux théories est négligeable lorsque la longueur du nanotube est grande. Cette recherche présentée, peut être utile dans l'application des CNTs dans différents domaines, comme par exemple la nanoélectronique, nanocapteurs, nanomécaniques et les nanocomposites. Pour les perspectives du domaine des nanotechnologies en général et les nanotubes de carbone en particulier, on ne peut que prévoir un avenir prometteur car ce nouveau matériau a envahi tout les domaines industriels ; civil, sportif, militaire, spatial, médecine, biologie, etc.....

On observe l'intérêt donner par les pays développés aux nanotubes de carbones de tous genres, comme la France avec plus de quarante cinq laboratoires, les états unis d'Amérique, la Chine, l'Iran, l'Allemagne,....

En ce qui concerne notre pays, l'Algérie, on a déjà donné une grande importance à ce matériau parce qu'il est très intéressant pour les différentes industries d'avenir et dans toutes les branches de la science ainsi que la vie quotidienne. En perspective, je vise d'étudier différents axes de recherches dans différentes spécialités en se basant sur ce nouveau matériau

(le nanotube de carbone) sous ses différentes formes et propriétés. Comme par exemple le domaine de l'électromagnétisme, la biologie, la médecine, l'électronique, etc.....

Références

- [1] S. Iijima, *Nature* 354(1991)56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363(1993)603.
- [3] M.S. Dresselhaus, P. Avouris, *Top. Appl. Phys.* 80(2001)1.
- [4] B. Adrian, H. Peter, N. Takeshi, D. Cees, *Science* 294(2001)1317.
- [5] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* 384(1996)147.
- [6] E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* 61(2001)1899.
- [7] A. R. Ranjbar-toreh, A. Ghorbanpour, B. Soltani, *Physica E* 39(2007)230.
- [8] Y. Jin, F. G. Yuan, *Compos. Sci. Technol.* 63(2003)1507.
- [9] C. F. Cornwell, L. T. Wille, *Solid State Commun.* 101(1997)555.
- [10] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* 42(1990)9458.
- [11] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* 277(1997)1971.
- [12] C. Q. Ru, *Phys. Rev. B* 62(2000)10405.
- [13] X. Wang, H. Cai, *Acta Mater.* 54(2006)2067.
- [14] J. N. Reddy, S. D. Pang, *J. Appl. Phys.* 103(2008)023511.
- [15] Q. Wang, V. K. Varadan, S. T. Quek, *Phys. Lett. A* 357(2006)130.
- [16] K. Amara, A. Tounsi, I. Mechab, E. A. Adda Bedia, *Appl. Math. Model.* 34(2010) 3933.
- [17] Y. Zhang, G. Liu, X. Han, *Phys. Lett. A* 340(2005)258.
- [18] A. Tounsi, S. Benguediab, E. A. Adda Bedia, A. Semmah, M. Zidour, *Adv. Nano Res.* 1(2013)1.
- [19] A. Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, N. Moulay, L. Boumia, *J. Phys. D* 41(2008)225404.
- [20] L. Wang, H. Hu, *Phys. Rev. B* 71(2005)195412.
- [21] Y. G. Hu, K. M. Liew, Q. Wang, *J. Appl. Phys.* 106(2009)044301.
- [22] T. Murmu, S. C. Pradhan, *Comput. Mater. Sci.* 46(2009)854.
- [23] Y. Gafour, M. Zidour, A. Tounsi, H. Heireche, A. Semmah, *Physica E* 48(2013)118.
- [24] A. Besseghier, A. Tounsi, M. S. A. Houari, A. Benzair, L. Boumia, H. Heireche, *Physica E* 43(2011)1379.
- [25] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E. A. Adda Bedia, *Physica E* 40 (2008)2791.
- [26] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, I. Mechab, *J. Appl. Phys.* 104(2008)014301.
- [27] H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, *Nanotechnology* 19(2008)185703.
- [28] T. Murmu, S. C. Pradhan, *Comput. Mater. Sci.* 47(2010)721.
- [29] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* 76(1996)2511.
- [30] V. M. Harik, *Solid State Commun.* 120(2001)331.
- [31] A. C. Eringen, *Int. J. Eng. Sci.* 10(1972)1.

- [32] A.C.Eringen, *J. Appl. Phys.* 54(1983)4703.
- [33] J. Peddieson, R. Buchanan, R. P. McNitt, *Int. J. Eng. Sci.* 41(2003)305.
- [34] Y. Q. Zhang, G. R. Liu, X. Y. Xie, *Phys. Rev. B* 71(2005)195404.
- [35] Q. Wang, *J. Appl. Phys.* 98(2005)124301.
- [36] C. M. Wang, Y. Y. Zhang, S. S. Ramesh, S. Kitipornchai, *J. Phys. D* 39(2006)3904.
- [37] P. Lu, H. P. Lee, C. Lu, P. Q. Zhang, *J. Appl. Phys.* 99(2006)073510.
- [38] P. Lu, H. P. Lee, C. Lu, P. Q. Zhang, *Int. Solids Struct.* 44(2007)5289.
- [39] W. X. Bao, C. C. Zhu, W. Z. Cui, *Physica B* 352(2004)156.
- [40] M. Meo, R. Rossi, *Compos. Sci. Technol.* 66(2006)1597.
- [41] Y. Tokio, *Synth. Met.* 70(1995)1511.
- [42] J. D. Achenbach, *Wave Propagation in Elastic Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1973.
- [43] S. P. Timoshenko, *Philos. Mag.* 41(1921)744.
- [44] J. Z. Liu, Q. S. Zheng, Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* 86(2001)4843.
- [45] T. W. Tomblor, C. W. Zhou, L. Alexseyev, et al., *Nature* 405(2000)769.
- [46] L. F. Wang, H. Hu, *Phys. Rev. B* 71(2005)195412.
- [47] Julien Buchoux, Nanotubes de carbone comme sonde de la microscopie à force atomique, 2011, P15
- [48] Jean-Pierre Cleuziou, Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone, 2007, P18, 19
- [49] François Lapointe, Propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène, 2014, P51
- [50] S. Rizk, thèse de Doctorat, Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD, 2009, P10, 11
- [51] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley & S. G. Louie, "Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), 1878–1881 (cf. p. 15)
- [52] J. Cambedouzou, "Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone: nanotubes bi-feuillets, peapods et composés ternaires", PhD thesis, Université Montpellier II, 2005 (cf. pp. 15, 32, 39).
- [53] B. Aoumeur, thèse de Doctorat, Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détection de gaz, 2011

- [54] B. Colin, Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nanopeapods de carbone, 2012
- [55] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [56] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, J. Phys. Chem. Solids, 1993, 54, 1835.
- [57] W.A. de Heer et al, Aligned carbon nanotube films : production and optical and electronic properties, Ugarte, Science, 1995, 268, 845-847.
- [58] W.Z. Li et al, Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, Science, 1996, 274, 1701-1703.
- [59] Carbon nanotube intramolecular junctions, Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, Nature, 1999, 402, 273-276.
- [60] Field emission from carbon nanotubes for displays, J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, Diamond and related materials, 2000, 9, 1184-1189.
- [61] Carbon nanotube actuators, R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, Science, 1999, 284, 1340-1344.