



HAL
open science

Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires.

Julien Cambedouzou

► To cite this version:

Julien Cambedouzou. Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT : . tel-00469650

HAL Id: tel-00469650

<https://theses.hal.science/tel-00469650>

Submitted on 2 Apr 2010

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

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

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université Montpellier II
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques

Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires

par

Julien CAMBEDOUZOU

Soutenue le 19 septembre 2005 devant le jury composé de :

W. KOB	Professeur, Université Montpellier II	Président du Jury
J.-L. HODEAU	Directeur de Recherche, CNRS Grenoble	Rapporteur
P. ZEPPENFELD	Professeur, Université J. Kepler, Linz, Autriche	Rapporteur
P. PETIT	Directeur de Recherche, ICS, Strasbourg	Examineur
R. ALMAIRAC	Chargé de Recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse
S. ROLS	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse

Invités

P. LAUNOIS	Directeur de Recherche, Université Paris Sud, Orsay
H. SCHOBER	Chercheur Qualifié, Institut Laue Langevin, Grenoble
E. FLAHAUT	Chargé de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse

ACADÉMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université Montpellier II
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Discipline : Milieux denses et matériaux
Formation doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques

Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires

par

Julien CAMBEDOUZOU

Soutenue le 19 septembre 2005 devant le jury composé de :

W. KOB	Professeur, Université Montpellier II	Président du Jury
J.-L. HODEAU	Directeur de Recherche, CNRS Grenoble	Rapporteur
P. ZEPPENFELD	Professeur, Université J. Kepler, Linz, Autriche	Rapporteur
P. PETIT	Directeur de Recherche, ICS, Strasbourg	Examineur
R. ALMAIRAC	Chargé de Recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse
S. ROLS	Maître de Conférences, Université Montpellier II	Co-directeur de thèse

Invités

P. LAUNOIS	Directeur de Recherche, Université Paris Sud, Orsay
H. SCHOBER	Chercheur Qualifié, Institut Laue Langevin, Grenoble
E. FLAHAUT	Chargé de Recherche, Université Paul Sabatier, Toulouse

Remerciements

Les trois années durant lesquelles cette thèse s'est déroulée ont été l'occasion de multiples rencontres, en des circonstances variées et dans une grande diversité de lieux. J'aimerais adresser ici mes remerciements à toutes les personnes qui ont fait de cette période de ma vie une expérience unique, dont je retire un enrichissement considérable du point de vue scientifique aussi bien que du point de vue personnel.

Lors de mon arrivée dans le laboratoire, celui-ci s'appelait le Groupe de Dynamique des Phases Condensées (GDPC). Je remercie donc tout d'abord Jacqueline Appel et Grégoire Porte, directeurs successifs du GDPC, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Cette unité a maintenant disparu, pour se réincarner en une des parties du Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) dont je remercie ici le directeur Walter Kob pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Jean-Louis Hodeau et Peter Zeppenfeld pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps estival à l'évaluation de ce travail.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'adresse mes remerciements à Pierre Petit, Pascale Launois, Helmut Schober et Emmanuel Flahaut pour leur participation au jury de cette thèse. J'ai grandement apprécié les collaborations que nous avons eues dans le cadre de ce travail, et leur suis reconnaissant pour leurs qualités scientifiques aussi bien qu'humaines; j'espère avoir l'occasion de continuer à travailler avec eux dans les années à venir.

J'ai eu la chance de collaborer avec de nombreuses personnes à l'extérieur du laboratoire, et j'espère oublier le moins de monde possible en remerciant Jean Marc Zanotti, Isabelle Mirebeau et Gilles André du LLB; Helmut Schober, Mark Johnson, Hannu Mutka et John Stride de l'ILL, ainsi que Christophe Laurent du CIRIMAT à Toulouse. Je remercie également Abdelali Rahmani avec qui la collaboration a été instructive.

A l'intérieur du laboratoire, c'est plus précisément dans l'axe "Structure et Vibrations", qui a grandi pour contribuer à l'axe "Matériaux Nanostructurés", que j'ai eu la joie de travailler pendant la durée de cette thèse. Je tiens à remercier son chef (ou plutôt "le" chef) Jean-Louis Sauvajol pour son accueil amical lors de mon arrivée dans cette équipe. Je le remercie aussi chaleureusement pour les enseignements qu'il a su me prodiguer dans le vaste domaine des spectroscopies, au laboratoire comme lors des manipulations neutrons à Grenoble. Je retiendrai aussi tous les bons moments passés à Grenoble, Aussois, Batz, où les rires furent fréquents.

Il me semble extrêmement difficile d'exprimer ici à quel point je suis reconnaissant à mes encadrants de thèse pour m'avoir accompagné tout au long de ces trois ans. Je vais quand même m'y essayer ici.

Je remercie donc du fond du coeur Robert Almairac, pour m'avoir tout d'abord fait confiance lors de mon DEA en dirigeant mon stage, puis pour son aide, sa patience, et sa disponibilité durant la thèse. Profiter de ses qualités scientifiques, pédagogiques et humaines a été une chance pour moi et un réel atout dans ma progression scientifique. Je lui témoigne toute ma gratitude pour son soutien dans les quelques moments délicats qui ont traversé cette période.

Quelques lignes ne sauraient me permettre de remercier assez Stéphane Rols qui, au delà de son rôle de co-encadrant de ce travail, est devenu pour moi un ami. Le bureau que nous avons partagé au rez-de-chaussée a été le cadre d'une collaboration scientifique intense, dans laquelle j'ai tâché d'imiter de mon mieux l'attitude volontaire qui fut la sienne, ainsi d'ailleurs que celle de la plupart des membres de ce laboratoire. Ces trois années ont été l'occasion de nombreux déplacements, dont l'ambiance joyeuse figurera parmi mes meilleurs souvenirs -même mes cris de terreur sur les parois d'Aussois résonnent aujourd'hui d'un écho nostalgique !-. Je souhaite lui témoigner ici tout le respect que je lui porte.

Je voudrais dire également un grand merci aux personnes de l'ex-GDPC avec lesquelles le travail s'est déroulé en mêlant efficacité et bonne humeur. Merci donc à Raymond Aznar (dit aussi le chimiste vahiné), Jérôme Barbat (dit aussi le descendeur fou), Eric Alibert (dit aussi Popeye le montagnard), Philippe Dieudonné, David Maurin et Georges Barré pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors de la préparation des manips. C'est un plaisir pour moi de rendre également hommage à l'équipe des "Charlie's Angels" du secrétariat du bâtiment 11, à savoir Doris Mesnard, Geneviève Liautard, Sylvie Finucci et Chantal Kindou, pour leur disponibilité, leur gentillesse et leur efficacité. Je ne manquerai pas de remercier non plus Bruno Colaiocco et Alain Charbit pour leur aide, ainsi que pour les excellents moments guitaristiques passés ensemble.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai travaillé au laboratoire dans le cadre de cette thèse. Merci à Jean-Louis Bantignies pour m'avoir fait découvrir l'infrarouge, l'EXAFS, la gastronomie et une certaine philosophie ("il y a 3 choses importantes dans la vie, le reste c'est du bonus"). Merci également à Laurent Alvarez pour ses conseils avisés, son regard critique et salutaire lors de nos collaborations -notamment concernant les difficultés inhérentes à l'utilisation de LaTeX-. Je n'oublierai pas ses corrections sévères, notamment lors de notre premier match de tennis... Je remercie également Philippe Poncharal pour m'avoir fait partager une partie de sa science et pour les bons moments de détente au CAS.

Je voudrais adresser un merci tout particulier à Eric Anglaret pour m'avoir fait confiance au début de ma thèse, et m'avoir ainsi donné la chance d'exercer des activités d'enseignement à l'ISIM/Polytech'Montpellier. Les interactions que nous avons eue dans le cadre de ce monitorat ont été pour moi extrêmement formatrices, et qui plus est fort agréables. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir participé activement à la préparation de mon séjour à Montréal, et garderai un souvenir inoubliable du congrès de la MRS à Boston, tempête de neige dans le Vermont y compris! Je souhaiterais à cette

occasion exprimer ma gratitude à Richard Martel pour m'avoir accueilli chaleureusement dans son laboratoire à Montréal.

La bonne ambiance dans laquelle s'est déroulée cette thèse doit également beaucoup à la qualité des relations qui se sont nouées entre camarades thésards et post-docs. Je tiens à remercier particulièrement Agnès Duri, arrivée en même temps que moi au laboratoire, pour son amitié indéfectible à toutes les étapes de cette thèse. Merci aussi à tous les gens, thésards, ex-thésards, permanents avec qui j'ai partagé de très bons moments : Thierry, Nicolas, Vincent, Patrick, Guillaume, Matthieu, Rozen, Gauthier, Djamel, Thomas, Philippe... Mes pensées vont également à Anna, que je remercie pour son amitié. Merci aussi à Nedjma pour son accueil lors de mon arrivée en thèse et son aide. Je salue amicalement Vincent et Jérémy, et leur souhaite une bonne fin de thèse à Orsay et Saclay.

Impossible pour moi de ne pas saluer mes vieux compères, indissociables de ma vie extra-thèse pendant ces quelques années : salut à vous Stephy, Marco, Oph, Tomtom, Emile, Arnaud, Karim, Lory, Fab, Anne-Caro, Pierre, Faber ; véritablement un super casting ! Un grand salut également à Lars, Yo et Djan mes compagnons de Suelen, ainsi qu'à Bouli, Tony, Jenny, Skippy, Gui, Sylvia, Caro, Emilie et Emmanuelle, amis de toujours. Je pense aussi à Alexandra, à qui je souhaite le meilleur et qui le mérite. Je n'oublierai pas non plus les amis exilés depuis quelques temps déjà : Isa, Gérald et Laurent.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Elodie pour m'avoir soutenu et encouragé, particulièrement dans les derniers moments de ces trois années. Merci pour ta confiance, ta douceur et pour le réconfort que tu m'as apporté.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, soutien de chaque instant, à qui je suis infiniment reconnaissant. Merci donc à Danielle, Olivier, Brice et Claire pour leurs encouragements et leur aide, et un gros bisou au tout petit Hugo de la part de son futur tonton...

Table des matières

1	Introduction	11
1.1	Les formes allotropiques du carbone	11
1.2	Généralités sur les nanotubes de carbone	12
1.2.1	Les différentes familles	12
1.2.2	Structure atomique des nanotubes de carbone	13
1.2.3	Synthèse des nanotubes de carbone	16
1.2.3.1	Arc électrique	16
1.2.3.2	Ablation laser	16
1.2.3.3	Dépôt catalytique sous phase vapeur	17
1.2.4	Propriétés électroniques des nanotubes de carbone	18
1.3	Les nanotubes de carbone bifeuillets	18
1.4	Les peapods	20
1.4.1	Présentation du matériau	20
1.4.2	Synthèse des peapods	22
1.4.3	Problématiques liées aux peapods	22
1.5	Composés ternaires	23
1.5.1	Présentation du matériau	23
1.5.2	Méthode de synthèse	24
1.5.3	Problématiques liées aux composés ternaires	25
2	Structure de composés à base de nanotubes de carbone	29
2.1	Principales techniques de caractérisation structurale	29
2.1.1	Microscopies	29
2.1.2	Diffraction	31
2.1.2.1	Diffraction électronique	31
2.1.2.2	Diffraction de poudre des rayons X et des neutrons	32
2.1.3	Comparaison des techniques d'analyse structurale	37
2.2	Résultats de diffraction sur les nanotubes de carbone	39
2.2.1	Structure des nanotubes multifeuillets	39
2.2.2	Structure des nanotubes monofeuillets	41
2.3	Structure des nanotubes de carbone bifeuillets	45
2.3.1	Diffractogramme expérimental de nanotubes de carbone bifeuillets	46
2.3.2	Modélisation du diffractogramme des nanotubes de carbone bifeuillets	49
2.3.2.1	Formalisme des simulations	49
2.3.2.2	Résultats des simulations	50
2.3.2.3	Comparaison de diffractogrammes mesurés et calculés	55

2.3.3	Conclusions sur la structure des nanotubes de carbone bifeuillets . . .	56
2.4	Structure des peapods	58
2.4.1	Diffractogrammes expérimentaux des peapods	59
2.4.2	Modélisation du diffractogramme des peapods	60
2.4.2.1	Peapods isolés	61
2.4.2.2	Peapods en faisceaux	69
2.4.3	Comparaisons entre diagrammes de diffraction mesurés et calculés .	76
2.4.4	Conclusions sur la structure des peapods	77
2.5	Structure des composés ternaires	78
2.5.1	Diffractogrammes neutrons expérimentaux des composés ternaires .	79
2.5.2	Modélisation des diffractogrammes expérimentaux	82
2.5.2.1	Calculs préliminaires	82
2.5.2.2	Présentation du modèle	84
2.5.2.3	Diffractogrammes calculés et effets isotopiques	86
2.5.3	Influence de l'alcalin utilisé	90
2.5.4	Influence du taux d'insertion	92
2.5.5	Conclusions sur la structure des composés ternaires	94
3	Dynamique de composés à base de nanotubes de carbone	97
3.1	Techniques de caractérisation vibrationnelle des nano-objets	97
3.1.1	La diffusion inélastique des neutrons	97
3.1.1.1	Principe de la diffusion inélastique des neutrons	98
3.1.1.2	Spectrométrie en temps de vol des neutrons	101
3.1.1.3	Résultats de diffusion inélastique des neutrons sur quelques matériaux carbonés	110
3.1.2	Spectroscopie Raman	123
3.1.2.1	Généralités	123
3.1.2.2	Quelques bases théoriques	124
3.1.2.3	Spectre Raman des nanotubes de carbone	126
3.2	Dynamique des peapods	129
3.2.1	Résultats expérimentaux	132
3.2.1.1	Mouvements diffusionnels dans les peapods	133
3.2.1.2	Excitations vibrationnelles de basse énergie dans les peapods	136
3.2.2	Calculs de dynamique des réseaux dans les peapods	140
3.2.2.1	Potentiels et forces d'interactions	140
3.2.2.2	Expression de la matrice dynamique du système	144
3.2.2.3	Dynamique des peapods en phase monomère	148
3.2.2.4	Dynamique des peapods en phase dimère	153
3.2.2.5	Dynamique des peapods en phase polymère	158
3.2.3	Comparaison théorie-expérience	162
3.2.3.1	Convolution avec la résolution expérimentale	162
3.2.3.2	Extraction de la densité d'états calculée des chaînes de C_{60} insérées et comparaison avec les données expérimentales. .	163
3.3	Dynamique des nanotubes de carbone bifeuillets	166
3.3.1	Diffusion inélastique des neutrons sur les nanotubes de carbone bi- feuillets	167

3.3.1.1	Calculs de dynamique des réseaux	167
3.3.1.2	Comparaison des densités d'états calculées et mesurées . .	169
3.3.2	Spectroscopie Raman sur les nanotubes de carbone bifeuillets bruts et dopés à l'iode.	172
Conclusion générale		179
Annexes		183
	Notions de dynamique des réseaux	183

Chapitre 1

Introduction

1.1 Les formes allotropiques du carbone

Parmi les éléments constitutifs de l'univers matériel dans lequel nous évoluons, le carbone occupe une place de choix : il forme le squelette architectural des composés organiques sur lesquels repose le monde du vivant. Sa chimie, d'une fascinante richesse, est de mieux en mieux comprise par les chimistes organiciens qui se consacrent à l'étude des mécanismes réactionnels impliquant le carbone, et façonnent une incroyable diversité de molécules dont cet atome est le principal constituant.

Mais même lorsqu'il est considéré sous ses phases pures, le carbone reste d'un intérêt capital, tant ses propriétés physiques peuvent varier selon la forme sous laquelle il se présente. Le graphite et le diamant sont les deux principales formes allotropiques sous lesquelles on peut trouver le carbone sur notre planète. Par définition de même composition chimique (uniquement du carbone), ces deux formes allotropiques n'en présentent pas moins une structure radicalement différente, qui leur confère des propriétés physiques tout à fait antagonistes. Tandis que le diamant est célèbre pour son exceptionnelle dureté, provenant de l'hybridation sp^3 des atomes de carbone dans les trois dimensions de l'espace, le graphite se caractérise par une grande friabilité due à sa structure bidimensionnelle en couches graphéniques faiblement liées. Le premier matériau est ainsi utilisé comme abrasif, alors que le second est employé pour fabriquer des mines de crayons ! De la même manière, le caractère translucide du diamant contraste nettement avec l'opacité du graphite.

Depuis 1985 et les expériences de R.E. Smalley, H. Kroto et R.F. Curl visant à reproduire en laboratoire les conditions régnant dans l'espace interstellaire, et ainsi de tenter de synthétiser les molécules organiques observées dans la constellation d' Orion dès 1960, une troisième forme allotropique du carbone a fait son apparition : le fullerène C_{60} [1]. Cette structure originale fut d'abord nommée Buckminsterfullerène en hommage à l'architecte Richard Buckminster Fuller (1895-1985), célèbre pour ses constructions géodésiques ; on l'a également appelée "footballène" en raison de sa ressemblance avec un ballon de football.

Il est intéressant de noter que cette structure avait été prévue théoriquement bien des années avant sa première observation expérimentale. D. Jones fut le premier à proposer

que des défauts structuraux dans une feuille de graphène, tels que le remplacement de certains hexagones par des pentagones, pourraient induire la courbure du feuillet jusqu'à refermer complètement celui-ci sur lui-même. La structure électronique de ces molécules fut même calculée dès 1970 par Ozawa, puis en 1972 par Bochvar et Gal'pern [2].

Avec la première synthèse en quantités infinitésimales de cette nouvelle molécule, c'est un formidable effort de recherche qui vit le jour afin de produire le C_{60} en quantités macroscopiques, et qui fut à l'origine d'une autre découverte d'un intérêt non moins considérable...

1.2 Généralités sur les nanotubes de carbone

Lors d'une tentative de synthèse à grande échelle de fullerènes C_{60} en 1991, S. Iijima[3] observa la suie prélevée dans son réacteur en microscopie électronique à transmission, et y distingua de longues structures enchevêtrées, ne contenant que du carbone. Bien que des structures appelées fibres de carbone étaient déjà connues à cette époque et largement utilisées dans l'industrie, ces nouvelles structures différaient notablement des fibres car elles ne présentaient pas de plans de graphène perpendiculaires à l'axe de la fibre. Il s'agissait donc d'une autre structure, dans laquelle des plans de graphène s'enroulent de manière à former des tubes : les nanotubes de carbone.

1.2.1 Les différentes familles

Les nanotubes de carbone observés par S. Iijima apparaissent sur les clichés de microscopie électronique à transmission (haut de la figure 1.1) comme deux groupes d'un nombre égal de lignes colinéaires, symétriques par rapport à un axe situé à mi-chemin des deux groupes de lignes, et orienté parallèlement à celles-ci. On observe en fait une coupe longitudinale du nanotube, et un couple de lignes symétriques représente une paroi de ce tube, c'est à dire une feuille de graphène repliée sur elle-même. On voit donc ici un tube qui comporte plusieurs parois coaxiales : ce type de nanotube est appelé nanotube multifeuillets (ou multiparois). Cette famille de nanotubes désigne donc tous les nanotubes comptant au moins deux parois, et les plus gros d'entre eux peuvent atteindre une centaine de parois.

On trouve aussi, parmi les produits des synthèses, des nanotubes qui ne sont formés que par l'enroulement d'un seul plan de graphène (bas de la figure 1.1) : les nanotubes de carbone monofeuillets. Ces nanotubes se regroupent spontanément en faisceaux pouvant compter plusieurs dizaines de nanotubes sous l'effet des forces attractives de Van der Waals. La structure de ces faisceaux sera décrite plus en détails dans la suite.

Toutes les espèces de nanotubes de carbone peuvent être regroupées en toute rigueur dans les familles "monofeuillets" et "multifeuillets". Toutefois, avec l'amélioration progressive des procédés de synthèse, et notamment en diminuant la taille des particules catalytiques, un contrôle assez fin du nombre de parois des nanotubes multifeuillets a été rendu possible. On a pris l'habitude de distinguer les nanotubes comportant un faible

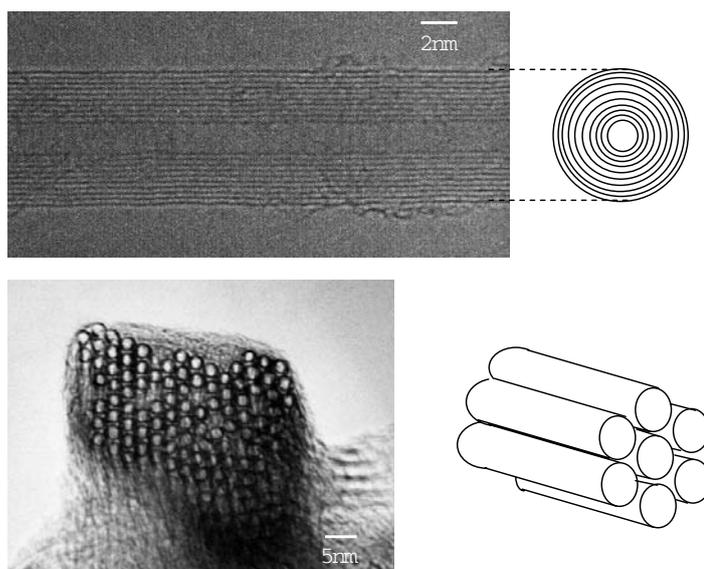


FIG. 1.1: *Haut* : Nanotube de carbone multifeuillets dont l'extrémité est ouverte, image de microscopie électronique en transmission. [Source : *Helen and Martin Kimmel center for nanoscale science*]. *Bas* : Faisceau de nanotubes de carbone monofeuillets, image de microscopie électronique en transmission (à gauche) et représentation schématique (à droite). [Source : *Rice University*]

nombre de parois - typiquement de 2 à 5 parois - du reste de la famille des multifeuillets car leurs propriétés présentent des caractéristiques particulières, qui seront détaillées plus tard dans la partie de cette thèse consacrée aux nanotubes bifeuillets.

1.2.2 Structure atomique des nanotubes de carbone

Au niveau atomique, la structure d'un nanotube de carbone monofeuillet peut être décrite par l'enroulement d'une feuille de graphène. Bien sûr, il existe de nombreuses manières d'enrouler ce plan de graphène, ce qui entraîne la formation de cylindres à la surface desquels l'arrangement des atomes de carbone est différent. Ces différentes configurations sont appelées "hélicités" des nanotubes de carbone.

On peut définir un couple d'indice (n,m) permettant de paramétrer complètement l'enroulement de la feuille de graphène. Un schéma matérialisant une telle feuille est présenté sur la figure 1.2. En chacun des sommets des hexagones qui pavent le plan est placé un atome de carbone. On peut définir 2 vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau hexagonal, séparés ici d'un angle de 60° conformément au formalisme utilisé par Dunlap [4].

Le couple (n,m) définit un *vecteur chiral* \vec{C}_h qui joint 2 atomes équivalents du plan de graphène :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2.1)$$

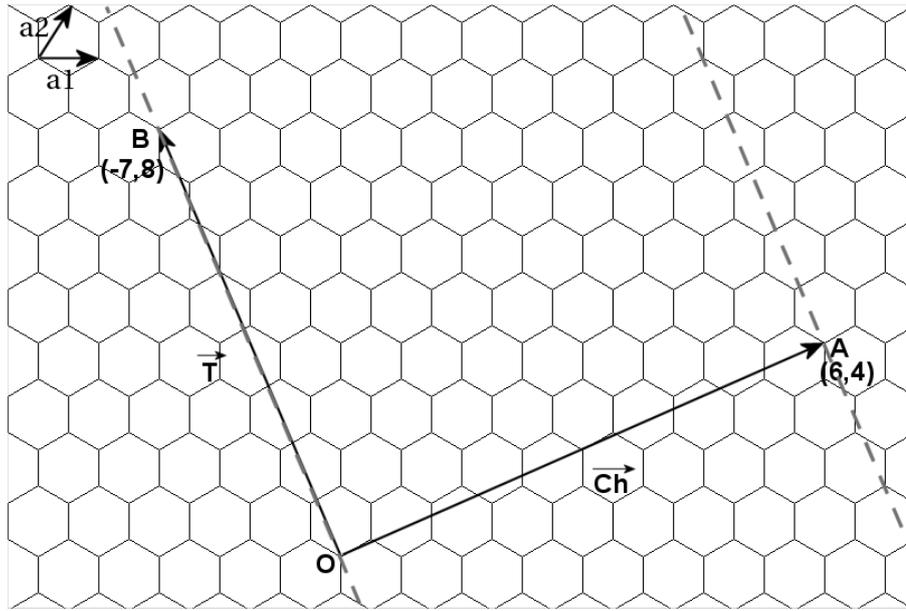


FIG. 1.2: Schéma d'enroulement du plan de graphène illustrant la structure d'un nanotube de carbone.

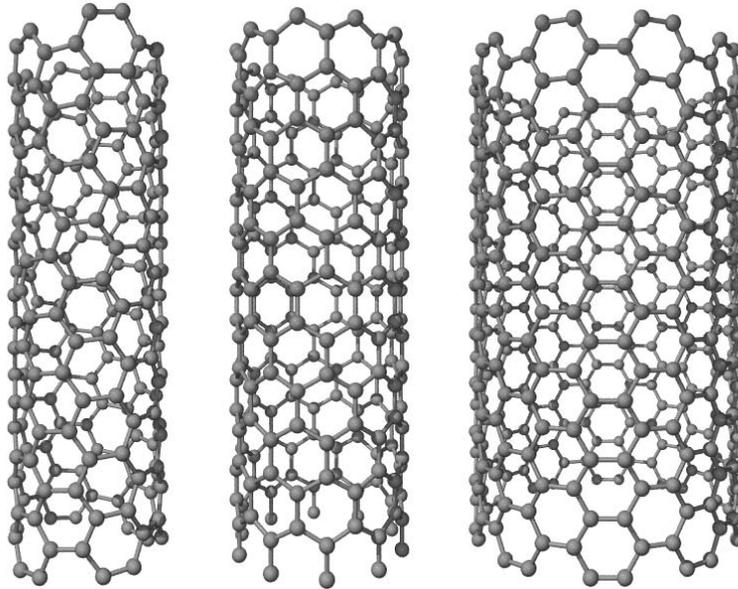


FIG. 1.3: Schémas de nanotubes de carbone monofeuillets de différentes hélicités. *Gauche* : Nanotube chiral (6,4). *Centre* : Nanotube zigzag (10,0), reconnaissable à sa découpe transversale en forme de zigzag. *Droite* : Nanotube armchair (10,10). D'après la thèse de N. Izard [5].

Sur la figure 1.2 est représenté l'exemple d'un vecteur chiral défini par un couple d'indice $(n,m)=(6,4)$. Le repliement de la feuille de graphène se fait perpendiculairement à ce vecteur chiral, de manière à ce que les points O et A coïncident à l'issue du repliement, et

que les 2 lignes matérialisées par des tirets se superposent. L'axe du tube ainsi formé se trouve donc perpendiculaire au cercle délimité par le vecteur OA replié, et passe en son centre.

Un vecteur de translation \vec{T} , colinéaire à l'axe du tube, se définit alors naturellement en joignant les 2 atomes équivalents les plus proches dans cette direction. On peut montrer que ce vecteur \vec{T} est relié par le couple d'indices (n,m) par la relation :

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R} \vec{a}_2 \quad (1.2.2)$$

avec :

$$d_R = \text{pgcd}(2n+m, 2m+n)$$

Ce vecteur \vec{T} définit la hauteur de la maille longitudinale du nanotube de carbone. Ce dernier peut donc être décrit comme l'empilement régulier de ces mailles les unes sur les autres. Le nombre d'atomes de carbone N_C contenu dans chacune des mailles peut s'écrire comme :

$$N_C = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.2.3)$$

Le rayon r_t des nanotubes de carbone peut aussi être déduit de la donnée des indices n et m :

$$r_t = \frac{\|\vec{C}_h\|}{2\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi} \quad (1.2.4)$$

où a_{C-C} est la distance carbone-carbone dans un plan de graphène, soit environ 1.42 Å. Dans certains travaux sur les nanotubes de carbone, on utilise un autre paramètre structural : l'angle chiral θ entre les vecteurs \vec{C}_h et \vec{a}_1 . Celui-ci est défini par :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (1.2.5)$$

avec $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$.

On peut déterminer complètement la structure d'un nanotube de carbone par la donnée du couple d'indices (n,m), ou de manière équivalente par la donnée de r_t et de θ . Suivant les valeurs de ces paramètres, on peut classer les nanotubes de carbone en 3 catégories :

- Nanotubes *armchairs* (fauteuils en français) : couples d'indices de type (n,n), angle chiral $\theta = 30^\circ$.
- Nanotubes *zigzags* : couples d'indices de type (n,0), angle chiral $\theta = 0^\circ$.

- Nanotubes *chiraux* : couples d'indices (n,m) avec $n \neq m \neq 0$, angle chiral $\theta \in [0; 30]$.

La figure 1.3 donne une illustration de tubes appartenant à chacune de ces 3 familles.

1.2.3 Synthèse des nanotubes de carbone

Ce paragraphe ne prétend en aucun cas donner une liste exhaustive des nombreux procédés actuellement mis en oeuvre afin de produire les nanotubes de carbone. On se propose plutôt ici de décrire dans leurs grandes lignes les 3 principales voies de synthèse de nanotubes : arc électrique, ablation laser et dépôt catalytique sous phase vapeur (CVD).

1.2.3.1 Arc électrique

La technique utilisant l'arc électrique fut la première à produire des nanotubes de carbone en 1991 [3]. Initialement réservée à la production en masse des fullerènes C_{60} , elle est devenue couramment utilisée pour synthétiser à la fois des nanotubes multifeuillets et des nanotubes monofeuillets.

Le principe en est le suivant : on fait circuler un courant électrique entre 2 électrodes en graphite suffisamment proches ($\simeq 3\text{mm}$). Le gaz neutre qui compose l'atmosphère du réacteur est alors ionisé, et un plasma chaud est créé. C'est le graphite vaporisé par le plasma à l'anode qui fournit le carbone des nanotubes. Ceux-ci se constituent à l'extérieur du plasma, où la température est plus faible et permet une réaggrégation des atomes de carbone sous forme de nanotubes.

Il est intéressant de noter que les produits récoltés après synthèse sont de qualité inégale suivant la zone du réacteur dans laquelle ils sont prélevés. Ainsi, la *collerette*, matière caoutchouteuse recueillie autour de la cathode présente une forte densité en nanotubes monofeuillets. Les *webs*, de forme fibrillaire et reliant les électrodes aux parois des réacteurs présentent également un fort taux de nanotubes de carbone monofeuillets. Par contre, la *suie* produite est très pauvre en nanotubes de carbone.

Afin d'obtenir un rendement élevé en nanotubes de carbone, on place des catalyseurs métalliques dans une cavité à l'intérieur de l'anode. Ces métaux (Ni, Fe, Co, ...) constituent le support de la croissance des nanotubes. A partir de 1997, l'utilisation à Montpellier d'un mélange de catalyseurs Ni/Y [6, 7] a permis une amélioration significative des rendements de synthèse, et donc une production en masses importantes des nanotubes de carbone monofeuillets. C'est ainsi que plusieurs entreprises (Nanoledge, Mer Inc.) commercialisent des nanotubes monofeuillets produits par cette technique.

1.2.3.2 Ablation laser

A l'origine de la découverte des C_{60} par Kroto et Smalley en 1985 [1], la technique de synthèse par ablation laser est dédiée à la production de nanotubes de carbone monofeuillets.

Cette méthode est fondée sur l'évaporation d'un disque de graphite soumis à une irradiation laser. Placée dans un réacteur à 1200°C sous atmosphère inerte, la cible est mise en rotation afin de limiter l'échauffement dû à l'impact du laser impulsif nanoseconde utilisé, et rendre ainsi la sublimation du disque graphitique homogène. La longueur d'onde

du laser utilisé est de 532 nm, et son énergie est de l'ordre de 30 mJ.

Il est possible d'améliorer sensiblement le rendement en nanotubes de carbone monofeuillets en ajoutant une deuxième impulsion laser, de longueur d'onde 1064 nm et avec une fréquence différente de celle de la première impulsion [8]. En outre, des catalyseurs métalliques (Ni, Fe, Co,...) peuvent être mélangés au graphite de la cible afin de favoriser encore la production des tubes.

Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, le carbone sublimé va se réarranger sous forme de nanotubes en un endroit du réacteur plus froid qu'à proximité de l'impact laser. En effet, la température peut y atteindre plus de 3500°C. Les produits de la synthèse sont déplacés à l'intérieur du réacteur par un flux de gaz inerte, et on recueille finalement les nanotubes formés sur une paroi de cuivre refroidie à l'eau, sur laquelle ils viennent se condenser.

On peut noter qu'un contrôle assez fin du diamètre des nanotubes monofeuillets produits par cette méthode est possible, en ajustant le choix des catalyseurs notamment [9]. Ainsi un mélange de catalyseurs de type Rh-Pd produit des nanotubes fins dont le diamètre se situe entre 8.6 et 12.4 Å, et à l'opposé un mélange Rh-Pt engendre des nanotubes plus larges dont le diamètre est compris entre 14 et 14.6 Å. Enfin, le mélange Ni-Co permet de synthétiser des nanotubes présentant un diamètre s'échelonnant de 12.4 à 14 Å.

1.2.3.3 Dépôt catalytique sous phase vapeur

Sous l'appellation de dépôt catalytique sous phase vapeur, on regroupe un certain nombre de techniques qui diffèrent légèrement les unes des autres. Ainsi, les nanotubes de carbone monofeuillets de type HiPCO [10], ou les nanotubes de carbone bifeuillets produits par CCVD à Toulouse [11] sont issus de variantes de la technique de dépôt catalytique sous phase vapeur.

Le principe de cette méthode consiste en l'injection dans un réacteur sous moyenne ou haute température d'un mélange gazeux constitué par un gaz vecteur inerte et un gaz de précurseurs d'hydrocarbures. Le gaz vecteur utilisé est très souvent du dihydrogène, alors que le gaz de précurseur peut être du méthane, de l'éthane, de l'acétylène ou encore du monoxyde de carbone. Ce flux gazeux passe à proximité d'un support qui peut être chauffé par une résistance, et sur lequel est déposé un catalyseur adapté au type de tube que l'on désire synthétiser. Ainsi, des solutions solides à base de magnésie et de cobalt sont par exemple utilisées pour synthétiser des nanotubes de carbone bifeuillets.

Ces techniques de synthèse de nanotubes de carbone sont actuellement celles qui sont le plus étudiées du fait de 2 avantages spécifiques :

- D'une part, ces techniques permettent la synthèse d'échantillons de nanotubes de carbone en grande quantité, et seraient compatibles avec un mode de synthèse en continu très intéressant dans la perspective d'une production industrielle.
- D'autre part, le contrôle fin de la morphologie des nanoparticules de catalyseur qui est rendu possible dans ce type de synthèses devrait permettre à terme d'accroître de manière significative le contrôle sur le nombre de parois des nanotubes multi-feuillets ainsi que sur le diamètre des nanotubes.

1.2.4 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Bien que le propos de ce manuscrit ne soit pas centré les propriétés électroniques des nanotubes de carbone, il nous semble indispensable de présenter brièvement celles-ci du fait de leur originalité. En effet, la structure unidimensionnelle des nanotubes confère à ces objets un comportement électrique pouvant être soit celui d'un métal, soit celui d'un semi-conducteur. C'est la manière dont la feuille de graphène est roulée sur elle-même qui détermine les propriétés électriques du nanotube de carbone.

Une relation assez simple sur les indices n et m caractérisant l'enroulement du plan de graphène détermine si le nanotube est métallique ou semi-conducteur. Celle-ci découle du calcul des courbes de dispersion électroniques des nanotubes, réalisé dans le cadre du modèle des liaisons fortes.

- Si $2n + m$ est un multiple de 3, alors le nanotube d'hélicité (n,m) est métallique.
- Dans tout autre cas, le nanotube (n,m) est semi-conducteur.

Notons qu'en conséquence, tous les nanotubes *armchair* (de type (n,n)) sont métalliques, ainsi que 1 nanotube *zigzag* sur 3 (de type $(3n, 0)$). Certains tubes *chiraux* comme le $(6,3)$ sont aussi métalliques.

Pour un diamètre très similaire, des tubes présentant des hélicités différentes peuvent donc avoir des propriétés électroniques opposées. Ce constat offre la possibilité d'envisager la fabrication de composants électroniques de type jonctions p-n à l'échelle de la molécule.

1.3 Les nanotubes de carbone bifeuillets

Situés à la frontière entre les deux principales familles de nanotubes de carbone (nanotubes monofeuillets et nanotubes multifeuillets), les nanotubes de carbone bifeuillets (DWNT) occupent une position particulière qui donne à leur étude un intérêt majeur. En effet, ces tubes restant majoritairement isolés [11], leur étude permet d'obtenir des indications sur les propriétés physiques des SWNT isolés, qui suscitent actuellement beaucoup d'intérêt au sein de la famille des nanotubes de carbone. Mais l'intérêt de l'étude des DWNT ne se restreint pas à une approximation des SWNT isolés : ces objets étant les plus simples des multifeuillets, ils représentent l'occasion d'étudier de manière précise les relations structurales entre parois, ainsi que les effets de couplage interfeuillet sur leur dynamique.

Il existe deux méthodes principales pour synthétiser des nanotubes de carbone bifeuillets. Ces deux méthodes, complètement différentes, mènent à des échantillons aux caractéristiques structurales très différentes, si bien que toutes deux s'avèrent complémentaires et qu'aucune ne mérite plus de considération que l'autre.

La première méthode est fondée sur la conversion d'échantillons de peapods (chaînes de

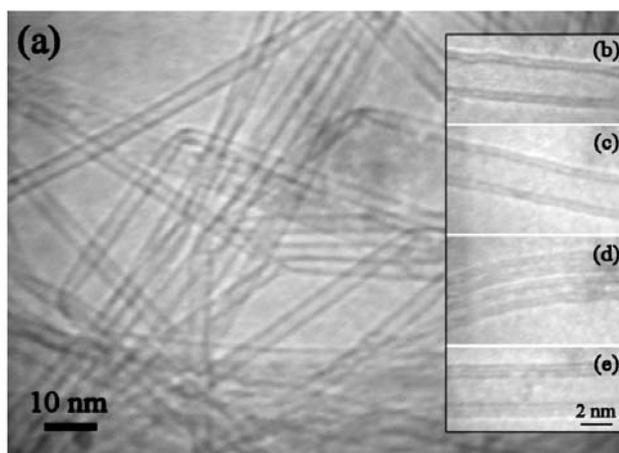


FIG. 1.4: a) Image d' un échantillon de DWNT en microscopie électronique à transmission. b-d) Images de MET haute résolution de DWNT. e) Image de MET haute résolution d'un TWNT. D'après la référence [15]

C_{60} insérées à l'intérieur de SWNT, cette structure est décrite plus loin) en DWNT par un chauffage à environ 1500K sous vide[12, 13]. Les échantillons de peapods sont connus pour présenter une distribution en diamètre de tubes extrêmement étroite, condition nécessaire à un taux d'insertion élevé des C_{60} à l'intérieur des tubes, et être formés de faisceaux d'un grand nombre de tubes (typiquement une cinquantaine). Les DWNT ainsi formés présentent donc une distribution en diamètre extrêmement fine, ainsi qu'une organisation en faisceaux. L'inconvénient est que ce type de préparation n'est pas du tout directe et nécessite des étapes délicates, en particulier la fabrication de nanotubes de diamètre sélectionné, et l'insertion de C_{60} à des taux élevés.

La deuxième méthode est un procédé de décomposition chimique en phase vapeur assisté par catalyseur (CCVD)[11, 14]. Le précurseur décomposé pendant la réaction est du méthane (CH_4) dans un flux de H_2 , à une température de 1300K en présence d'un catalyseur à base de MgO. Ce type de synthèse permet d'obtenir directement des nanotubes de carbone très majoritairement bifeuillets (typiquement 80% de DWNT, 20% de SWNT et de nanotubes de carbone triparois (TWNT)). Contrairement aux DWNT obtenus par conversion des peapods, ces DWNT-là présentent une large distribution de diamètres. Des observations en MET semblent indiquer que les diamètres des tubes intérieurs s'échelonnent entre 5 et 25 Å, et les diamètres des tubes extérieurs entre 12 et 32 Å. La distance entre feuillets semble être de l'ordre de 3.4 Å. Quelques images de MET sont présentées sur la figure 1.4.

Si les images obtenues par MET sont d'une utilité indiscutable pour confirmer la présence de nanotubes bifeuillets dans les échantillons, l'extrême faiblesse du volume d'échantillon sondé ne permet pas de réaliser une estimation fiable de la structure d'un échantillon macroscopique de ce type. A titre d'exemple, il est possible d'observer de très larges faisceaux de DWNT dans les échantillons de E. Flahaut[16], même si ce type d'organisation n'est pas majoritaire dans les échantillons. Le recours à la diffraction est donc indispensable afin d'estimer les paramètres structuraux moyens (tels que le nombre de feuillets des tubes, la distribution en diamètre des tubes, les distances inter-feuillets) d'un échantillon

macroscopique de DWNT.

1.4 Les peapods

1.4.1 Présentation du matériau

Parmi les composés d'insertion des nanotubes de carbone étudiés dans le cadre de ce travail de thèse, les peapods occupent une place particulière car les molécules insérées sont elles-aussi uniquement constituées de carbone. En effet, les peapods désignent des nanotubes de carbone monofeuillets dans lesquels sont insérés des chaînes de C_{60} . L'aspect visuel de ces structures révélées par microscopie électronique rappelant des petits pois à l'intérieur de leur gousse, ils ont été naturellement nommés *carbon peapods*. Cette comparaison est très couramment employée dans la littérature, et on a pris l'habitude de désigner les C_{60} comme les *peas*, et les nanotubes de carbone insérés par le mot *Pods*.

Les premières observations de peapods ont eu lieu en 1998 [17]. Comme toujours, la synthèse dont ont été issus ces premiers peapods n'était pas destinée à leur production, et ils ont été observés par hasard en MET. L'engouement suscité par cette découverte a été très important, et un an plus tard était publié un mode de synthèse [18] permettant de produire ces objets en quantités suffisantes pour des études plus poussées. Avec l'amélioration croissante du contrôle du diamètre des nanotubes produits, des méthodes de production de peapods de très haute qualité (taux de remplissage élevés, haute cristallinité des faisceaux, faible taux d'impuretés) ont pu être mises au point [19]. La figure 1.5 montre une photographie prise en MET haute résolution d'un de ces échantillons de grande pureté. On peut constater que le taux de remplissage semble très important et que les nanotubes remplis se regroupent en très larges faisceaux. Sur la figure 1.6, un schéma présentant un nanotube (10,10) rempli par 3 C_{60} vient compléter la description de la structure des peapods.

L'enthousiasme de la communauté scientifique pour ces objets s'explique par de multiples raisons.

D'un point de vue fondamental tout d'abord, la possibilité de réaliser "artificiellement" des cristaux quasiment unidimensionnels à travers l'empilement des C_{60} est une occasion unique d'étudier la physique de ces phases particulières. Notons également que l'étude de l'influence du confinement à l'intérieur des nanotubes sur la physique des C_{60} présente un intérêt certain.

Au point de vue des applications ensuite, des calculs de la structure de bandes des peapods ont été réalisés [21], et ont conclu à l'existence de phases supraconductrices à température critique élevée sous certaines conditions de dopage aux alcalins. En effet, la supraconductivité dans les phases cristallines dopées du C_{60} est un phénomène connu, la température critique de ces composés a même été mesurée à 40 K dans des phases de C_{60} dopées au césium [22]. La structure unidimensionnelle des C_{60} dans les peapods pourrait contribuer à augmenter cette température critique.

D'autres applications ont été envisagées pour les peapods dans le domaine de l'électronique moléculaire. Ainsi on a observé que les C_{60} pouvaient se déplacer à l'intérieur des

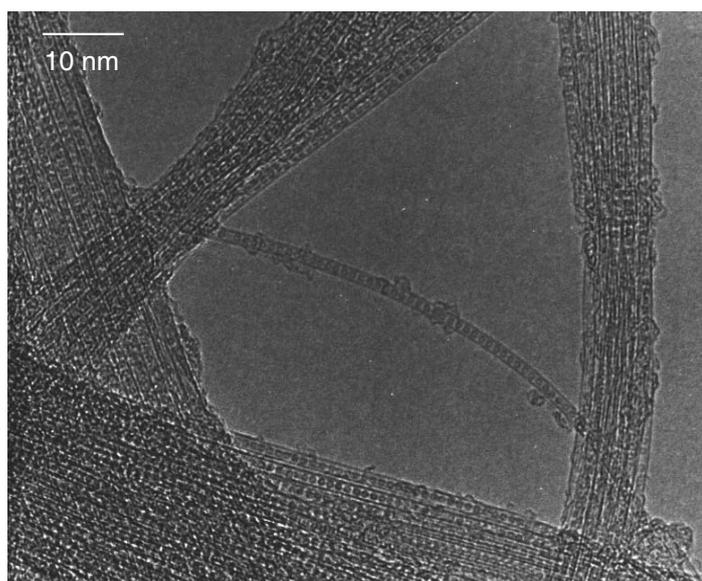


FIG. 1.5: Cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur un échantillon de peapods réalisé par H. Kataura, d'après la référence [20].

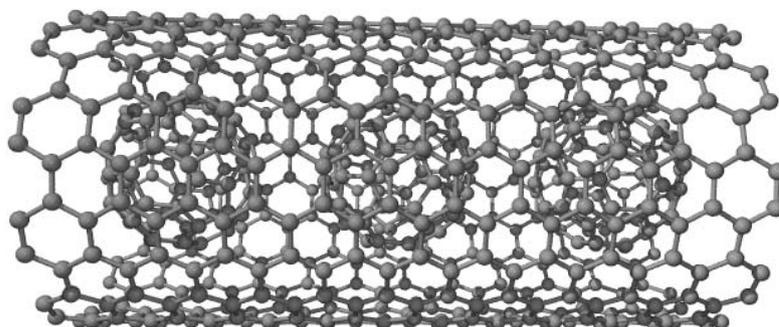


FIG. 1.6: Schéma représentant un peapod isolé composé d'un nanotube (10,10) rempli par 3 C₆₀ sous forme monomère.

nanotubes sous l'effet de l'irradiation électronique d'un microscope à transmission [17]. L'idée d'un nano-interrupteur a alors vu le jour, tout comme la possibilité de réaliser un support de stockage de mémoire fondée sur la position des C₆₀ dans les tubes. Du point de vue des propriétés mécaniques enfin, l'insertion de C₆₀ à l'intérieur des tubes devrait permettre de rigidifier le matériau et de le rendre moins déformable en cas d'application d'une contrainte radiale.

Notons enfin que par le terme peapods, on désigne aussi des composés à base de nanotubes dans lesquels ont été insérées d'autres molécules que des C₆₀. Citons par exemple le C₇₀, dont la forme ovoïde laisse envisager la formation de 2 types d'organisations suivant que les C₇₀ sont "couchés" ou "debout" dans le canal intérieur des nanotubes[23], ou encore les métallofullerènes (Gd@C₈₂, La@C₈₂, Sm@C₈₂, ...) constitués d'une cage carbonée plus

vaste qu'un C_{60} , dans laquelle est encapsulé un atome métallique généralement lourd. Pour une revue complète au sujet du remplissage des nanotubes, on peut se reporter à la référence [24].

1.4.2 Synthèse des peapods

Le procédé de synthèse des peapods repose sur plusieurs étapes clés. Tout d'abord, la morphologie des nanotubes monofeuillets destinés à être insérés revêt une importance capitale. Ils doivent présenter un diamètre optimum : trop fins, les C_{60} ne peuvent s'y loger ; trop larges, les C_{60} ne s'y fixent pas. Des calculs *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [25] ont établi que l'insertion de C_{60} à l'intérieur des nanotubes ne devenait exothermique que pour des diamètres de tubes supérieurs à 13 Å. En conséquence, l'insertion de C_{60} dans des nanotubes (9,9) est improbable, par contre elle est énergétiquement optimale pour un nanotube (10,10) [26]. Pour des tubes de diamètre supérieur, la réaction d'insertion reste exothermique, mais de plus en plus faiblement. Elle tend vers une énergie comparable à celle mise en jeu par l'adsorption d'un C_{60} sur un plan de graphène lorsque le diamètre des nanotubes devient très grand.

Il apparaît donc nécessaire d'utiliser des nanotubes dont les dimensions sont proches de celles d'un (10,10). Toutefois, on a vu dans la partie dédiée à la synthèse des nanotubes de carbone qu'il était très difficile de contrôler avec une bonne précision le diamètre des nanotubes que l'on produit. Le taux de remplissage est ainsi en grande partie conditionné par la finesse de la distribution en diamètre des nanotubes hôtes.

Une fois synthétisé l'échantillon de SWNT, les tubes doivent être ouverts afin de permettre l'insertion des C_{60} . Il existe deux écoles pour ouvrir les tubes à leurs extrémités : soit on réalise une attaque chimique sous haute température (1250°C) et sous vide avec H_2O_2 , puis lavage par HCl (ce traitement a aussi pour effet de purifier l'échantillon) [20], soit on réalise une oxydation sous air à 420-430°C pendant 30 à 40 minutes après un traitement acide de purification [27].

La phase d'insertion des C_{60} consiste ensuite à placer dans une enceinte hermétique sous vide la poudre de nanotubes ouverts et une poudre de C_{60} massif. On chauffe alors le réacteur à 650°C pour sublimer les C_{60} , qui diffusent alors spontanément à l'intérieur des nanotubes de carbone.

Enfin, on enlève l'excès de C_{60} qui s'est adsorbé à la surface des nanotubes par une sonication de l'échantillon dans du toluène, qui est un solvant du C_{60} . On récupère ainsi l'échantillon de peapods après une ultime phase de rinçage et/ou de filtration.

1.4.3 Problématiques liées aux peapods

Les problématiques qui nous ont guidés lors de notre étude sont inspirées par les motivations exposées plus haut. Les propriétés physiques des peapods (notamment de conductivité) sont intimement liées à la structure de ces objets. Afin de réaliser une caractérisation précise des échantillons de peapods sur des quantités importantes de matière, nous avons opté pour une étude par diffraction, en nous appuyant sur les connaissances acquises au laboratoire au sujet de la diffraction dans les nanotubes de carbone [28, 29]. Grâce à cette approche, on souhaite accéder à des paramètres structuraux tels que le

rayon des tubes, le nombre de peapods par faisceau, le paramètre de maille des tubes dans le faisceau, mais aussi au taux de remplissage des tubes par les C_{60} et à la nature des interactions entre les C_{60} . En effet, on peut s'attendre à ce que les propriétés de transport électronique par les chaînes de C_{60} soit notablement différentes selon que les C_{60} sont reliés par des liaisons covalentes ou par des interactions de van der Waals.

L'étude des propriétés dynamiques des phases de peapods présente aussi un intérêt à plusieurs titres.

D'abord, la nature unidimensionnelle des chaînes de C_{60} devrait induire des propriétés vibrationnelles particulières, notamment dans la gamme des vibrations de basse énergie, mettant en jeu des mouvements où les cages de C_{60} ne se déforment pas. Des grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique de ces objets pourraient être déduite de cette étude vibrationnelle.

L'effet du confinement des C_{60} à l'intérieur des nanotubes revêt ensuite un intérêt significatif au niveau fondamental. On s'attend à des modifications des fréquences des modes de vibration des C_{60} et du nanotubes hôte si un éventuel couplage est mis en évidence.

Enfin, l'étude des modes de vibration inter- C_{60} constitue un outil puissant pour obtenir de l'information sur la nature des interactions entre les cages de C_{60} . En effet, on s'attend à des modes plus mous dans le cas d'une interaction de van der Waals que dans le cas d'une liaison covalente entre 2 cages.

Toutes ces problématiques seront abordées dans la suite de ce travail. La structure des échantillons de peapods par diffraction de poudre sera étudiée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, et les propriétés dynamiques de ces objets seront explorées par diffusion inélastique des neutrons au cours du troisième chapitre. Chacune de ces parties inclura des modèles permettant une interprétation des données expérimentales de la manière la plus pertinente possible.

1.5 Composés ternaires

1.5.1 Présentation du matériau

Le dernier type d'objets dont l'étude est rapportée dans le cadre de ce manuscrit se nomme *composés ternaires*. Nous désignons sous cette appellation un composé où 2 constituants différents sont ajoutés aux nanotubes de carbone monofeuillets, ce qui porte le total des espèces chimiques présentes dans ces échantillons à 3. Le nom de *composés ternaires* trouve ici sa signification. Outre le fait que ces composés soient constitués de 3 types d'objets différents, la principale complexification par rapport aux nanotubes de carbone bifeuillets et aux peapods vient de la présence d'autres éléments chimiques que le carbone dans ces structures.

De nombreux travaux ont porté ces dernières années sur l'insertion d'ions alcalins à l'intérieur des nanotubes de carbone. Les besoins croissants en matière d'alimentation en énergie nomade ont provoqué un effort de recherche important visant à fabriquer des bat-

teries relativement puissantes, à longue durée et légères. Actuellement, les batteries dites *Li-ion* occupent une place privilégiée sur le marché des batteries pour téléphones et ordinateurs portables, et sont sans cesse améliorées. Un des points clés pour l'augmentation des performances de ces objets est le stockage des ions lithium (à charge électrique égale, les alcalins les plus légers sont logiquement privilégiés) dans les électrodes. Si le graphite utilisé actuellement permet de stocker 1 ion lithium pour 6 atomes de carbone (LiC_6), des calculs ont prédit des taux d'insertion beaucoup plus importants allant jusqu'à LiC_2 pour des nanotubes de carbone monofeuillets ouverts [30]. De nombreux travaux portant sur l'insertion de cations alcalins à l'intérieur des SWNT ont donc été entrepris, par des réactions sous phase vapeur notamment [29, 31]. Ces méthodes ont l'inconvénient de ne permettre qu'un contrôle approximatif du taux de dopage des nanotubes.

Les composés ternaires sont en fait des nanotubes de carbone dans lesquels on a tenté d'insérer des ions alcalins, en utilisant une méthode de synthèse (détaillée plus loin) dont l'avantage majeur est le contrôle de la stoechiométrie alcalin/carbone. Toutefois, on s'est très vite rendu compte grâce à la diffraction des neutrons que des molécules de tétrahydrofur $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (THF, voir figure 1.9) constituant le solvant durant le dopage se retrouvaient dans le produit de la synthèse.

Au final, les composés ternaires sont donc constitués par un mélange de nanotubes de carbone monofeuillets, d'ions alcalins (Li^+ , K^+ , ...) et de THF.

1.5.2 Méthode de synthèse

La méthode utilisée pour la synthèse des composés ternaires est reportée en détail dans la référence [32]. Elle repose sur une série de 2 réactions chimiques successives, comme présenté sur la figure 1.7.

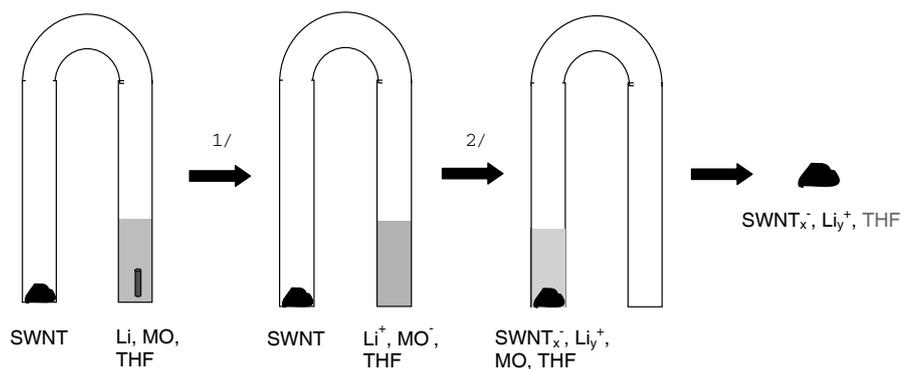


FIG. 1.7: Principe de la synthèse des composés ternaires par voie chimique. MO = Molécule Organique.

On introduit dans l'une des branches d'un tube en U une poudre de SWNT, et dans l'autre un barreau de lithium que l'on immerge dans un bain de THF et de molécules

organiques choisies avec attention. Le réacteur est ensuite scellé sous vide. Les SWNT qui ont été utilisés lors de notre étude ont été synthétisés par la méthode de l'arc électrique à Montpellier [6], puis ont subi un traitement thermique à 250°C pendant 36 heures sous vide secondaire pour enlever toutes les impuretés adsorbées à leur surface.

Lors de la première réaction, les molécules organiques sont réduites par le lithium, conformément à l'équation-bilan :



où MO^- désigne le radical anionique de la molécule organique utilisée. En mesurant in situ le spectre d'absorption caractéristique du radical anionique, on est capable de déterminer précisément la concentration de cette molécule dans la solution, et donc le nombre d'électrons disponibles pour le dopage des tubes.

Lorsque l'on met ensuite les produits de la première réaction en contact avec les SWNT, il se produit un deuxième transfert électronique des radicaux anioniques vers les tubes. Les mesures d'absorption optique permettent toujours de mesurer la concentration en radicaux anioniques dans la solution, et donc de déduire le nombre d'électrons effectivement transférés aux SWNT. Il est facile ensuite de remonter à la stoechiométrie LiC_x .

Comme les molécules organiques sont en excès par rapport aux atomes de carbone dans l'échantillon, le potentiel rédox final des produits de la réaction est égal à celui des radicaux anioniques employés. Par le choix de la molécule organique utilisée pour le dopage, on est donc capable de contrôler le taux d'électrons transmis des radicaux anioniques vers les tubes, et donc la stoechiométrie LiC_x de l'échantillon.

En pratique, on utilise les molécules organiques suivantes, présentées ici avec la stoechiométrie des composés ternaires qu'elles permettent de former : naphthalène ($LiC_{5.88}$), benzophénone ($LiC_{7.14}$) et anthraquinone (LiC_{25}). Il est intéressant de signaler que les échantillons produits par cette voie chimique sont très homogènes par rapport à ceux produits par réaction en phase vapeur.

La dernière phase de la synthèse de ces composés consiste en un rinçage de toutes les molécules en excès, ce qui permet de récupérer à la fin une poudre composée de SWNT et de Li^+ avec un rapport LiC_x bien défini, mais aussi un certain nombre de molécules de THF, comme nous le verrons dans la partie dédiée à la structure de ces composés de ce manuscrit.

1.5.3 Problématiques liées aux composés ternaires

A cause du nombre assez important de constituants dans les composés ternaires, la détermination de la structure de ces objets n'est pas un problème facile. Toutefois, la connaissance des sites d'intercalation des espèces insérées présente une grande importance pour prévoir les mécanismes de charge-décharge d'une électrode réalisée avec ce type de matériau. On peut en particulier penser que si plusieurs sites non-équivalents des faisceaux (voir figure 1.8) accueillent les espèces insérées, ces dernières seront liées aux nanotubes avec des énergies différentes. Cela ouvrirait de nouvelles perspectives en matière de conception d'électrodes pour batteries.

Des quantités importantes d'échantillons pouvant être synthétisées grâce à la méthode de chimie douce présentée dans le paragraphe précédent, une technique de caractérisation structurale à grande échelle paraît préférable. De plus, les échantillons ne pouvant être exposés à l'air, leur éventuelle dispersion sur grille de MET, suivie de leur introduction dans le microscope électronique nécessite un appareillage complexe dont peu de laboratoires sont équipés. Il est donc malheureusement très difficile d'obtenir des images directes de ces échantillons par microscopie électronique.

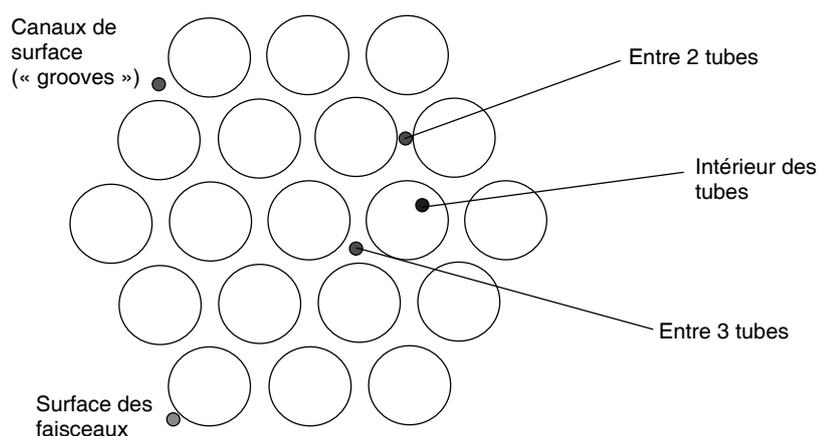


FIG. 1.8: Schéma présentant les différents sites d'insertion dans un faisceau de nanotubes.

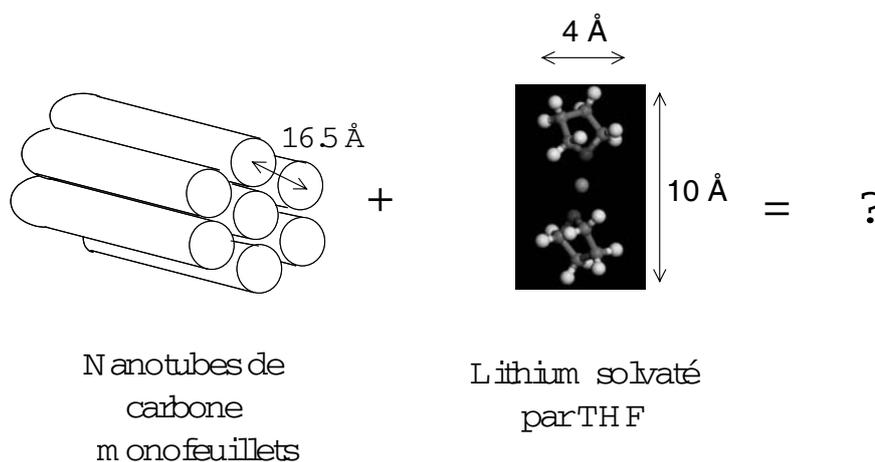


FIG. 1.9: Schéma représentant un faisceau de nanotubes de carbone monofeuillets ainsi qu'un ion lithium solvaté par 2 molécules de THF.

Nous nous sommes donc intéressés à la détermination de la structure de ces échantillons par diffraction, et en particulier par diffraction des neutrons. En effet, les composés ternaires contenant une quantité importante d'hydrogène (dans les molécules de THF), ils se prêtent particulièrement bien à la diffusion neutronique. Nous verrons que le contraste isotopique entre hydrogène et deutérium propre aux neutrons peut être ici utilisé de manière très efficace afin de résoudre la structure de ces composés.

Chapitre 2

Structure de composés à base de nanotubes de carbone

2.1 Principales techniques de caractérisation structurale

Au cours du chapitre précédent, les principales familles de nanotubes de carbone ont été sommairement décrites, et leur structure a été présentée d'un point de vue théorique. Il existe néanmoins de nombreuses sondes permettant d'étudier les matériaux à l'échelle moléculaire, et d'apporter des informations expérimentales sur leur structure. Le propos de cette partie n'est pas de dresser une liste exhaustive des techniques expérimentales permettant la caractérisation structurale des nanotubes de carbone, mais on peut néanmoins s'attarder sur celles qui sont le plus couramment utilisées, et indiquer les spécificités de celles-ci. Il est nécessaire de préciser que des techniques de spectroscopie telles que le Raman sont couramment utilisées pour caractériser la structure des échantillons de nanotubes[33]. Nous n'en parlerons toutefois pas dans cette partie, où nous nous restreindrons aux méthodes d'analyse purement structurales que sont les microscopies et les techniques de diffraction.

2.1.1 Microscopies

Ces techniques d'imagerie permettent de visualiser les objets étudiés dans l'espace direct. Notons que les dimensions radiales des nanotubes de carbone étant largement inférieures à la gamme de longueurs d'onde contenue dans le rayonnement de la lumière visible (≥ 400 nm), les techniques de microscopie optique traditionnelles ne sont pas adaptées à la caractérisation structurale des nanotubes de carbone. On utilise donc d'autres formes de microscopie, notamment la microscopie électronique et les techniques de microscopie en champ proche telles que la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM).

Nous commençons par discuter brièvement les techniques de microscopie électronique. Pour une description complète de ces techniques d'analyse structurale, le lecteur pourra se reporter au livre de J.P Eberhart[34].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est largement utilisée pour caractériser les échantillons de nanotubes de carbone à une échelle assez large, typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ainsi, cette technique se révèle fort utile pour le contrôle de la texture des échantillons ainsi que du taux d'impuretés. Par contre, elle ne possède pas une résolution suffisante pour donner une information plus locale sur l'arrangement des tubes à l'intérieur des faisceaux, sur le nombre de parois des tubes et encore moins sur la structure atomique des nanotubes. Notons aussi que la nécessaire métallisation de la surface des échantillons pour une observation par MEB peut se révéler contraignante et implique la perte de l'échantillon observé.

Afin d'obtenir une image mieux résolue d'un échantillon de nanotubes de carbone, il existe une autre technique de microscopie utilisant le rayonnement électronique : la microscopie électronique à transmission (MET). Le principe de cette technique est très différent de celui du MEB car il est fondé sur le principe de dualité onde-corpuscule énoncé par de Broglie en 1924. Ce postulat associe à toute particule de masse m animée d'une vitesse v non relativiste et d'énergie cinétique

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

une longueur d'onde λ définie suivant la formule :

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

où h est la constante de Planck. Pour les sources électroniques standards utilisant des tensions d'accélération des électrons de l'ordre de la centaine de kV, la longueur d'onde du rayonnement électronique est voisine de 0,025 Å. On peut donc déduire de la loi d'Airy que la résolution maximum théorique d'un tel microscope est donc d'environ 1,5 Å. Cette résolution permet tout à fait l'étude de la structure des nanotubes à l'intérieur des faisceaux de nanotubes, voire de distinguer les atomes de carbone à la surface des tubes[35]. Toutefois cette technique présente un certain nombre d'inconvénients : d'abord, la mesure en transmission nécessite un échantillon de très faible épaisseur. Une phase préalable de dispersion des nanotubes est donc nécessaire avant l'observation par MET, ce qui représente une réelle limitation du fait de la difficulté qu'il existe à disperser les nanotubes de carbone. Par voie de conséquence, on ne peut ensuite observer que les parties de l'échantillon qui ont été efficacement dispersées, alors que les parties mal dispersées (en général largement majoritaires) restent inaccessibles. Il s'ensuit enfin que l'observation en MET donne une information extrêmement locale sur l'échantillon, et n'est pas du tout adaptée à la caractérisation d'une quantité macroscopique d'échantillon.

D'autres techniques de microscopie compatibles avec l'observation d'objets nanostructurés existent et ne sont pas fondées sur un phénomène d'interaction rayonnement-matière. Ainsi le principe de l'AFM repose sur le balayage d'une surface sur laquelle est disposée le nanotube à observer par une pointe de dimension nanométrique. Sous l'effet des interactions de van der Waals entre la surface et la pointe, cette dernière est soumise à une force qui est fortement corrélée à la topographie de la surface. On contraint la force à rester constante et on mesure le déplacement vertical de la pointe en fonction de sa position

sur le substrat (mode dit "statique"), ou la variation de la fréquence d'oscillation de la pointe au bout du levier qui la porte (mode dit "tapping"). On est ainsi capable de réaliser une image tridimensionnelle de la surface du matériau. Le pouvoir de résolution est alors corrélé à la forme de la pointe, qui doit être la plus fine possible pour avoir l'image la plus précise. La résolution maximum est de l'ordre de quelques Angströms, ce qui permet de repérer un nanotube isolé déposé sur un substrat, mais interdit toute distinction entre un nanotube isolé de diamètre important et un petit faisceau de tubes de diamètre plus réduit. Pour finir avec les techniques de microscopie, on citera aussi le STM qui permet d'imager la structure électronique d'échantillons conducteurs, et donc de remonter à leur structure atomique si les objets ne présentent pas trop de défauts électroniques. Les nanotubes de carbone métalliques peuvent donc être observés avec une résolution qui permet parfois de distinguer leur hélicité[36].

2.1.2 Diffraction

En complément des techniques de microscopie sommairement décrites au cours du paragraphe précédent, les techniques fondées sur la diffraction de divers rayonnements (électronique, X, neutronique) sont couramment employées pour caractériser les matériaux en général, et les nanotubes de carbone en particulier. Nous allons décrire dans cette partie les spécificités de la diffraction électronique, avant de nous consacrer de manière plus approfondie au principe de la diffraction de poudre des rayons X et des neutrons.

2.1.2.1 Diffraction électronique

Nous avons vu dans la partie précédente que le rayonnement électronique était utilisé afin de réaliser des images en microscopie. Grâce aux grandes sections efficaces de diffusion des électrons, à la forte luminosité des sources et aux très faibles dimensions du faisceau focalisé (de l'ordre du dixième de nanomètre), il est possible d'obtenir l'image en diffraction d'un nanotube individuel multi ou monofeuillet, ou d'un petit faisceau de nanotubes. Les premiers nanotubes de carbone à avoir pu être étudiés en diffraction électronique étaient des nanotubes multifeuillets et des faisceaux de nanotubes de carbone. L'interprétation des diagrammes de diffraction électronique de ces objets s'est révélée complexe car les zones observées comportent dans chaque cas plusieurs nanotubes d'hélicités différentes. Ainsi les travaux menés en diffraction électronique sur les nanotubes multifeuillets[3, 37] n'ont pas permis de remonter à l'indexation des indices (n,m) des tubes coaxiaux constituant les MWNT, mais se sont limités à l'estimation des distances interfeuillets. Concernant les nanotubes monofeuillets, s'il est indiscutable que dans la majorité des cas les tubes constituant les faisceaux présentent des diamètres très semblables, il reste très difficile d'en déterminer les indices (n,m). Ainsi des résultats divers ont été publiés, mentionnant dans certains cas l'existence de faisceaux dans lesquels une majorité de tubes présentent des structures armchair[38, 39], et dans d'autres des couples d'indices (n,m) aléatoires au sein d'un même faisceau[40, 41]. Grâce aux progrès récents réalisés en matière de synthèse des nanotubes de carbone, il est désormais possible d'étudier plus en détail les diffractogrammes électroniques de SWNT isolés[42], de nanotubes bifeuillets (DWNT) isolés[43] et de petits faisceaux de DWNT[44]. Les diagrammes de diffraction étant alors un peu moins complexes, il est possible de remonter à la détermination des

indices (n,m) de ces tubes.

La diffraction électronique représente donc un outil extrêmement puissant pour caractériser les nanotubes de carbone à l'échelle locale, et permet même de déterminer le couple d'indices chiraux (n,m) dans certaines conditions favorables. Cependant, tout comme les techniques de microscopie électronique à fort grandissement, elle reste inadaptée à l'étude de la structure des faisceaux de nanotubes de carbone sur des volumes plus importants d'échantillon.

2.1.2.2 Diffraction de poudre des rayons X et des neutrons

Nous venons de voir dans la partie précédente que les électrons pouvaient être considérés comme une onde susceptible d'être diffractée par des matériaux plus ou moins cristallisés, et en particulier par les nanotubes de carbone. D'autres types de rayonnement peuvent être diffractés par la matière à l'échelle atomique, par exemple les rayons X et le rayonnement neutronique. Ces techniques permettent de caractériser des quantités d'échantillon beaucoup plus importantes que les techniques présentées jusque là. Nous allons commencer cette partie en présentant brièvement les rayonnements X et neutrons.

Généralités sur les rayonnements X et neutrons. Le rayonnement X, de nature électromagnétique, a pour vecteur des photons de longueur d'onde λ (typiquement comprise entre 0,1 et 100 Å) et d'énergie :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Les photons X peuvent ainsi présenter une gamme d'énergie allant de 100 eV à 100keV. On distingue deux principales familles de sources X appropriées à l'étude de la matière : les lampes à rayons X, de dimensions réduites, adaptées à l'usage en laboratoire, et les sources synchrotron qui nécessitent une infrastructure dédiée aux dimensions importantes. Dans la première catégorie de sources, les rayons X sont produits en bombardant une cible (par exemple en cuivre) avec des électrons. Les électrons des atomes de la cible passent alors dans un état excité, puis retournent dans leur état fondamental en émettant un rayonnement électromagnétique dans la gamme des rayons X. Dans l'exemple d'une cible en cuivre, la transition entre le niveau $K\alpha$ du cuivre et l'état fondamental s'accompagne d'une émission de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)}=1,5418$ Å, qui va donner une raie intense dans le spectre d'émission X de l'anticathode. On trouve aussi couramment des cibles en molybdène ou en tungstène.

Dans le cas d'un rayonnement synchrotron, l'origine des rayons X émis est toute autre. On accélère une particule chargée (en général un électron), qu'on met en rotation dans un anneau dit "de stockage" en appliquant un champ magnétique adéquat. La particule chargée en rotation est soumise à une accélération centripète, ce qui provoque l'émission de photons dont la longueur d'onde peut aller de l'ultraviolet aux rayons X durs. Si les particules sont animées d'une vitesse relativiste, alors le faisceau est émis de manière tangentielle et avec une très grande collimation. La brillance de ces sources est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des sources de laboratoire, ce qui permet une

acquisition de données beaucoup plus rapide. D'autre part, le rayonnement synchrotron X peut être utilisé pour d'autres applications que la diffraction, comme la spectroscopie d'absorption des X (EXAFS, XANES) permettant de sonder le proche environnement d'un type d'atome sélectionné, ou encore la diffusion inélastique des X (IXS), qui donne accès aux propriétés dynamiques des matériaux.

La nature du rayonnement neutronique est complètement différente, et découle comme pour l'électron du principe de dualité onde-corpuscule. Il s'agit donc d'une onde de matière qui peut présenter une gamme d'énergie relativement large suivant la longueur d'onde λ des neutrons, comme décrit par la formule :

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Ce paramètre est choisi grâce à l'utilisation de sources dites "froides" ou "chaudes" qui permettent de thermaliser le rayonnement très énergétique issu de la réaction de fission nucléaire qui génère les neutrons. Afin d'étudier les matériaux, on utilise des rayonnements dont l'énergie s'échelonne entre 1 meV (source froide) et 100 meV (source chaude), donc beaucoup moins énergétiques que les rayonnements X. Cette gamme d'énergie est du même ordre de grandeur que les excitations vibrationnelles à l'intérieur des solides, et les neutrons sont ainsi une sonde privilégiée pour l'étude des phonons dans les matériaux. La principale différence entre le rayonnement X et le rayonnement neutronique est liée à la manière dont ils interagissent avec la matière. Alors que les rayons X sont diffusés par les nuages électroniques des atomes constituant la matière, les neutrons entrent en interaction avec les noyaux des atomes. Il s'ensuit trois différences majeures :

- Comme le rayonnement neutronique interagit peu avec la matière, sa profondeur de pénétration est beaucoup plus importante que celle du rayonnement X. Cela permet de sonder la totalité d'un échantillon massif.
- L'interaction "nucléaire" des neutrons avec la matière est fonction du nombre de nucléons du noyau, de leur niveau d'énergie et de leur état de spin. Elle varie sans corrélation avec le numéro atomique Z des atomes, alors que les rayons X interagissent de manière proportionnelle à leur nombre d'électrons, et donc à Z . La figure 2.1 donne une illustration des différences de longueurs de diffusion entre rayons X et neutrons.
- Conséquence du point précédent, deux isotopes d'un même élément ont des longueurs de diffusion des neutrons différentes, alors que ce n'est pas le cas pour les rayons X. Cette propriété spécifique aux neutrons est d'un grand secours dans l'étude de la structure des matériaux comme nous le verrons dans la dernière partie de ce chapitre.

Il existe d'autres spécificités du rayonnement neutronique qui ne seront pas décrites dans ce chapitre. Ainsi, le spin 1/2 des neutrons permet de sonder les propriétés magnétiques des matériaux, du point de vue structural et dynamique. Les nanotubes de carbone ne présentant pas de propriétés magnétiques particulières, nous n'avons pas étudié le magné-

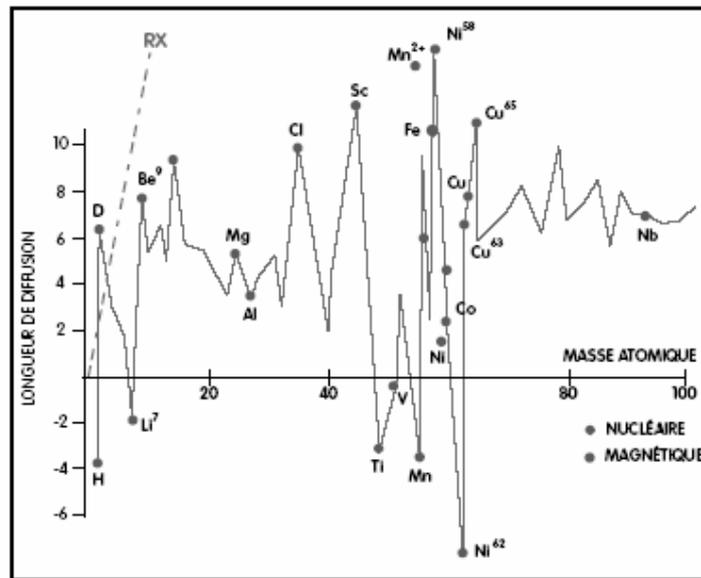


FIG. 2.1: Longueurs de diffusion des neutrons en 10^{-12} cm en fonction du numéro atomique Z de différents atomes. La droite en tirets correspond à la longueur de diffusion des rayons X pour les mêmes éléments.

tisme dans le cadre de ce travail.

Théorie de la diffraction de poudres. Nous allons à présent exposer les principes physiques qui sont à la base de la théorie de la diffraction de poudre. Les aspects théoriques qui vont être développés dans cette partie sont applicables à la fois aux rayonnements X et aux rayonnements neutroniques. Bien sûr, le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de référence [45, 46] sur la diffraction pour une description complète de cette théorie. Nous allons ici nous restreindre à un certain nombre de notions utiles à la compréhension de la diffraction dans des échantillons de nanotubes de carbone.

Le phénomène de diffraction survient lorsque une onde (électromagnétique ou de matière) définie par son vecteur d'onde \vec{k}_i frappe un corps dont les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ de l'onde incidente, et qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'onde incidente et le corps frappé par l'onde. Il se produit alors une réémission d'une onde de même nature (définie par \vec{k}_f) dans une direction dépendant à la fois de la structure du corps sondé et de son orientation par rapport à l'onde incidente. Une construction géométrique simple appelée "sphère d'Ewald" permet de prévoir la direction dans laquelle le faisceau diffracté est réémis. Celle-ci est détaillée un peu plus bas.

Dans un premier temps, nous allons aborder une approche géométrique de la diffraction fondée sur la construction d'Ewald, qui nous permettra de définir simplement l'origine des figures de diffraction. Nous nous intéresserons ensuite au formalisme mathématique permettant de calculer les intensités diffractées par une poudre polycristalline.

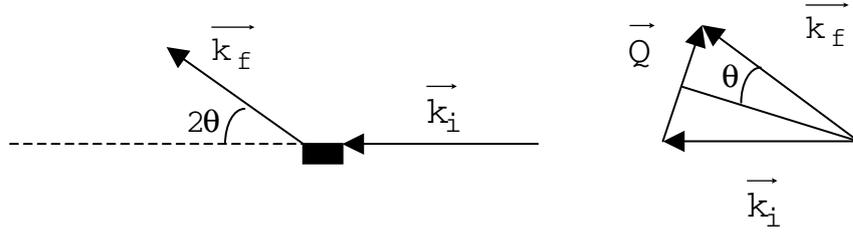


FIG. 2.2: Représentations schématiques des vecteurs d'onde incident (\vec{k}_i) et diffusé (\vec{k}_f), et du vecteur d'onde \vec{Q}

On définit le vecteur de diffusion \vec{Q} tel que :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.1.1)$$

avec

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} = k \quad (2.1.2)$$

comme indiqué sur la figure 2.2.

La condition de Laüë stipule qu'il existe une onde diffractée dès lors que le vecteur de diffusion \vec{Q} est égal à un vecteur $\vec{\tau}_{hkl}$ du réseau réciproque (RR) de l'échantillon, soit :

$$\vec{Q} = \vec{\tau}_{hkl} \quad (2.1.3)$$

Cette condition peut être illustrée géométriquement grâce à la construction d'Ewald. On réalise cette construction à titre d'exemple dans le cas d'un monocristal "classique" présentant un ordre tridimensionnel à longue portée. Le RR d'un tel cristal est donc un réseau tridimensionnel de noeuds, comme représenté sur la figure 2.3.

La construction d'Ewald se bâtit de la manière suivante : on trace une sphère de rayon k (la sphère d'Ewald) et on associe son rayon horizontal au vecteur de l'onde incidente \vec{k}_i . A l'extrémité de ce vecteur, on place un noeud du RR qu'on définit comme son origine. On constate que la condition de Laüë (2.1.3) correspond géométriquement au fait qu'un noeud du RR se trouve situé à la surface de la sphère d'Ewald. Dans une telle situation, on a en effet égalité des normes des vecteurs d'onde incident et diffusé, et \vec{Q} lie bien 2 noeuds du RR. Il est alors facile de déterminer géométriquement la direction du faisceau diffracté.

A ce stade, on conçoit que l'orientation du cristal étudié est un paramètre d'une importance décisive dans l'apparition des figures de diffraction. En pratique, de nombreux types de composés ne se trouvent pas à l'état de monocristaux, mais plutôt sous la forme de poudres. C'est précisément le cas des nanotubes de carbone.

Une poudre peut être définie comme un ensemble de monocristaux présentant toutes les orientations possibles par rapport à la direction du faisceau incident. Ainsi, le noeud hkl relatif à chacun des cristallites se place à la même distance $|\vec{\tau}_{hkl}|$ de l'origine du RR,

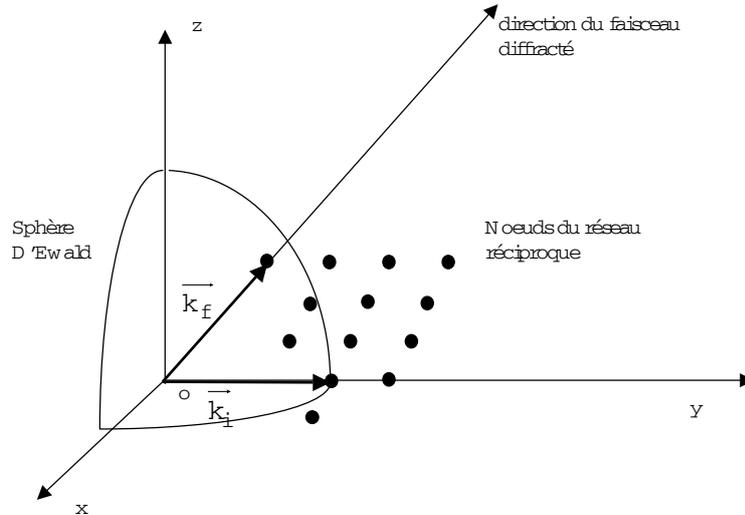


FIG. 2.3: Construction d'Ewald réalisée dans le cas d'un monocristal tridimensionnel.

mais avec une orientation différente par rapport à l'onde incidente. La tâche hkl pour une poudre peut donc être représentée dans le RR comme une sphère de rayon $|\vec{r}_{hkl}|$. Une construction d'Ewald est représentée sur la figure 2.4 dans le cas d'une poudre.

On observe que la sphère correspondant à un noeud du RR de la poudre intercepte la sphère d'Ewald suivant un cercle portant les extrémités des vecteurs d'onde des rayons diffusés. La diffraction étant ainsi isotrope, il est possible de restreindre l'analyse des faisceaux diffractés à une section de l'espace. C'est le principe des détecteurs de type "banane" par exemple, ainsi que celui des diffractomètres à compteur dits " $\theta/2\theta$ ". La portion d'espace accessible avec de tels détecteurs est représentée par un rectangle noir sur le plan de détection à droite de la figure 2.4.

Afin de comprendre les figures de diffraction dans leur globalité, il est nécessaire de remonter à l'origine interférentielle du phénomène de diffraction. L'amplitude de diffusion $A(\vec{Q})$ peut ainsi être définie comme la transformée de Fourier d'une configuration spatiale de diffuseurs, qui s'écrit :

$$A(\vec{Q}) \propto \int \int \int_{vol.diff.} b_{e.d.}(Q) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} dV_{diff.} \quad (2.1.4)$$

où $b_{e.d.}$ est la longueur de diffusion associée à l'élément qui diffuse, dépendant bien sûr de la nature du rayonnement incident (voir fig 2.1)¹, \vec{r} repère les atomes qui diffusent dans l'espace direct et $V_{diff.}$ est le volume diffusant.

L'intensité $I(Q)$ diffusée par une poudre pour une valeur donnée du module de \vec{Q} s'obtient en calculant le module carré de $A(\vec{Q})$, qui doit ensuite être moyenné suivant toutes les

¹Pour un élément donné, la longueur de diffusion ne varie pas en fonction de Q pour les neutrons, mais varie pour les rayons X. Cette dépendance est répertoriée dans les tables internationales de radiocristallographie[47]

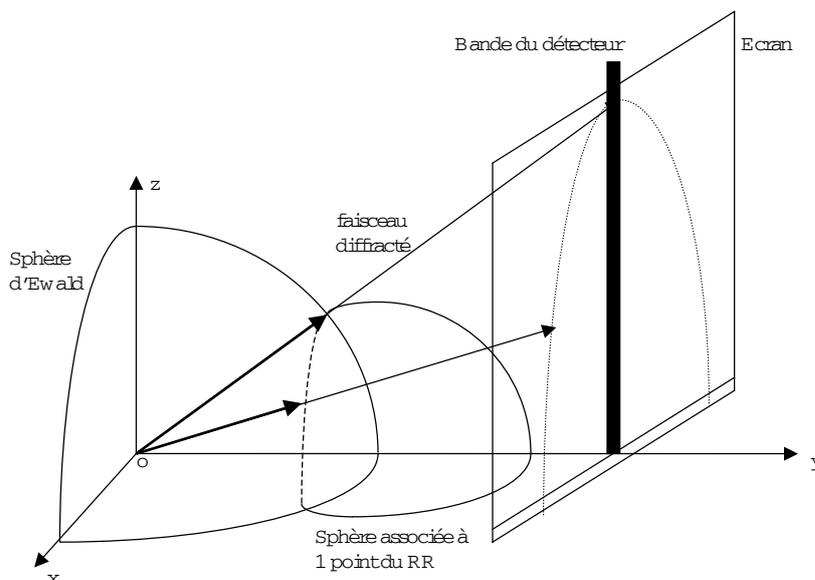


FIG. 2.4: Construction d'Ewald réalisée dans le cas d'une poudre. Une sphère représentant une seule distance inter-réticulaire (hkl) a été représentée.

orientations de l'espace. Il est important de noter que la sommation de toutes les orientations relatives de \vec{r} dans l'espace direct par rapport à \vec{Q} peut être remplacée de manière complètement équivalente par la sommation de toutes les orientations de \vec{Q} par rapport à \vec{r} :

$$I(Q) = \frac{\int \int_{surf.Q} |A(\vec{Q})|^2 dS_Q}{4\pi Q^2} \quad (2.1.5)$$

où dS_Q est un élément de surface de la sphère de rayon Q

On constate qu'il est possible de calculer ainsi la réponse en diffraction de poudres de n'importe quel objet, quel que soit son degré de cristallinité.

2.1.3 Comparaison des techniques d'analyse structurale

Afin de donner une idée générale des spécificités de chacune des techniques d'analyse structurale qui ont été décrites au cours de cette section, on regroupe les principales caractéristiques de celles-ci sous forme d'un tableau récapitulatif (tableau 2.5).

On peut se rendre compte que chacune des techniques présentées au cours de cette partie présente des spécificités, notamment en termes d'échelle d'analyse ou de pouvoir de résolution. Ces spécificités permettent des approches complémentaires des matériaux étudiés, rendant ainsi chaque technique utile à la caractérisation d'un échantillon dans sa globalité, à toutes les échelles.

En ce qui concerne les nanotubes de carbone, qui présentent une organisation particulière suivant l'échelle à laquelle on les observe, toutes les techniques d'analyse structurale sont couramment employées. Ainsi, lorsqu'il s'agit de réaliser une caractérisation globale d'un

Techniques		Gamme de résolution	Masse sondée	Avantages spécifiques	Contraintes spécifiques
Microscopie	électronique à balayage	30 à 100 Å	μg	image directe contraste topographique analyse chimique	éch. métallisé
	électronique à transmission	Å	pg	image directe haute résolution	dispersion nécessaire faible épaisseur
	AFM	verticale : Å longitudinale : 100 Å	pg	image directe	éch. déposé
	STM	verticale : ≤ Å longitudinale : qq Å	pg	image directe infos électroniques	éch. déposé éch. conducteurs
Diffraction	électronique	*	pg	résolution	-
	de poudre neutrons	*	≥ 20 mg	contraste isotopique longueur de pénétration importante grandes quantités	volumes importants masses ≥ 20 mg coût
	de poudre RX	*	≥ 1 mg	grandes quantités préparation facile	El. légers peu contrastés

FIG. 2.5: Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des méthodes d'analyse structurale décrites dans ce chapitre. *L'attribution d'une résolution aux techniques de diffraction n'a pas réellement de sens car elles sont sensibles à une périodicité structurale de l'échantillon. Les distances inter-réticulaires accessibles sont cependant de l'ordre de la fraction d'Angström.

échantillon de nanotubes (pour contrôler le produit d'une synthèse par exemple), il est pratique de réaliser des images en MEB qui renseignent immédiatement sur la teneur en nanotubes dans l'échantillon, le taux d'impuretés et qui donne une idée de la longueur des nanotubes produits. Si par contre on désire obtenir de l'information sur la structure fine d'un nanotube, on préférera utiliser le MET pour une détermination du diamètre ainsi que du nombre de feuillets du (des) nanotube(s) observé(s). L'utilisation de l'AFM peut aussi s'avérer très utile pour imager des préparations de nanotubes sur substrat plan. Afin de déterminer l'hélicité des nanotubes de carbone, une résolution optimale est nécessaire. Elle peut être obtenue sous certaines conditions en MET, en STM, ainsi qu'en diffraction électronique.

Les techniques de diffraction de poudre échappent à ce système de classification par grandissement en ce sens qu'elles sont sensibles à la périodicité de la structure des échantillons. Ainsi, la diffraction des rayons X et des neutrons concilie une caractérisation des échantillons à l'échelle macroscopique et la détermination de distances périodiques de l'ordre de l'Angström. Bien que complètement inadaptée à l'étude d'un nanotube isolé, la diffraction de poudre est l'outil qui présente le meilleur compromis pour une détermination des caractéristiques structurales des tubes dans un échantillon de dimensions macroscopiques. On a ainsi accès au diamètre moyen des nanotubes, au nombre moyen de tubes dans les faisceaux et au nombre moyen de feuillets des nanotubes. Les informations obtenues sont donc plus précises qu'en MEB, mais demandent une interprétation plus délicate, nécessitant notamment la simulation numérique des diagrammes de diffraction.

Dans la partie suivante, les principaux résultats obtenus en diffraction de poudre des rayons X et des neutrons sur les échantillons de nanotubes de carbone "classiques" multi-feuillets et monofeuillets sont exposés. Ces résultats serviront de point de départ à l'étude réalisée dans le cadre de cette thèse sur les nanostructures à base de nanotubes de carbone

que sont les nanotubes bifeuillets, les peapods et les composés ternaires.

2.2 Résultats de diffraction sur les nanotubes de carbone

Au cours de cette partie vont être présentés en détails les principaux résultats obtenus en diffraction de poudre des rayons X et des neutrons sur les familles les plus connues de nanotubes de carbone : les nanotubes multifeuillets (MWNT) et les nanotubes mono-feuillets (SWNT). En plus des conclusions concernant la structure de ces types d'objets, le formalisme mathématique lié à la simulation numérique des diagrammes de diffraction sera présenté dans le cadre de l'étude des SWNT.

2.2.1 Structure des nanotubes multifeuillets

Historiquement, les MWNT ont été les premiers nanotubes de carbone synthétisés[3]. Pourtant, peu d'études de diffraction de poudre leur ont été consacrées depuis leur découverte en 1991. En 1993, Saito et al.[37] ont étudié à la fois le diagramme de diffraction électronique et le diagramme de diffraction X des MWNT. Ils ont pu mettre en évidence une distance interfeuillets de 3.44 Å, sensiblement plus importante que celle mesurée dans le cristal de graphite, et plus en accord avec celle que l'on trouve dans le graphite turbostratique. Dans cette dernière structure, on retrouve bien un empilement de feuillets de graphènes, mais ceux-ci ne présentent pas de corrélation de position d'un feuillet à l'autre. L'hypothèse d'un empilement de type turbostratique des parois graphéniques dans les MWNT est renforcée par l'observation de raies dont le profil en dents de scie est typique d'un échantillon présentant un ordre bidimensionnel (pour plus de détails, voir le travail de Warren[48]). La forme de ces raies, d'indices (hkl), diffère significativement de la forme symétrique des raies d'indices (00l) liées à la périodicité interplanaire. La figure 2.6 compare à titre d'exemple les diffractogrammes de poudre d'un échantillon de MWNT dits "Namur" et d'un échantillon de graphite. La différence de profil entre les raies (002) et (100) est très clairement illustrée dans le diffractogramme des MWNT présenté sur cette figure. On peut aussi utiliser ces diffractogrammes réalisés au laboratoire pour commenter l'étude de Saito citée au dessus.

Le premier pic de diffraction observable dans le diagramme de diffraction des échantillons de graphite et de MWNT est la raie (002) qui correspond à la périodicité perpendiculairement aux plans de graphène (cas du graphite) ou aux parois du tube (cas des MWNT). On peut constater une différence dans la position de ce pic suivant les échantillons. Pour le graphite, on mesure la position de la (002) à 1.87 \AA^{-1} , ce qui correspond à la distance interfeuillets bien connue dans le graphite, soit 3.35 Å. En ce qui concerne l'échantillon de MWNT, la position de la (002) est décalée vers les petites valeurs de Q, à 1.82 \AA^{-1} . Dans le réseau direct, ce décalage correspond à une augmentation de la distance interfeuillets, qui passe à 3.45 Å. Nous confirmons ainsi le résultat donné par Saito en 1993. Outre sa position, la forme de cette raie peut elle aussi être discutée. On remarque en effet que celle-ci est sensiblement plus large dans les MWNT que dans le graphite, ce qui correspond à une différence de taille des domaines de cohérence cristalline ΔL pour les 2

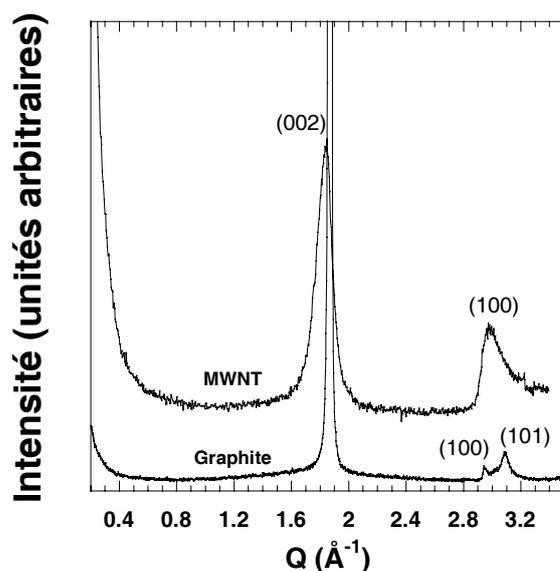


FIG. 2.6: *Haut* : Diagramme de diffraction de poudre d'un échantillon de MWNT fabriqués à Namur. *Bas* : Diagramme de diffraction de poudre d'un échantillon de graphite.

échantillons. La loi de Scherrer :

$$\Delta L = \frac{2\pi}{\Delta Q}$$

peut être appliquée pour déterminer ΔL , ΔQ étant la largeur à mi-hauteur de la raie, diminuée de la résolution de l'appareil de mesure. Dans le cas du graphite, on peut dire que la largeur de la (002) correspond à la résolution de l'appareil. On peut donc déduire de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) des MWNT un domaine de cohérence cristalline de l'ordre de $\simeq 50 \text{ \AA}$. Puisque l'on connaît la distance entre 2 feuillets de graphène dans cette structure, on peut estimer que ces MWNT comptent entre 15 et 20 feuillets en moyenne.

Si la distance interfeuillets et le caractère turbostratique de l'empilement des feuillets ont pu être éclaircis par cette étude, il reste encore une interrogation concernant la structure des nanotubes multifeuillets. On peut en effet imaginer 2 modèles de structure pour ceux-ci : soit des cylindres coaxiaux d'axes confondus (communément appelé modèle des "poupées russes"), soit un seul plan enroulé sur lui même plusieurs fois (modèle appelé "spirale" ou "scroll" en anglais). La figure 2.7 illustre schématiquement les deux structures.

Cette question a fait l'objet d'une publication de Reznik et al. [49], inspirée par une question soulevée précédemment par la mesure d'une compressibilité comparable à celle du graphite dans les MWNT d'une part, et par la possibilité d'y insérer des dopants d'autre part [50]. Ces résultats semblent en effet difficilement compatibles avec le modèle répandu des poupées russes, ou alors indiquent la présence de défauts en grandes quantités dans ces structures. Le travail de Reznik et al. a mis en évidence l'existence de petits domaines au sein desquels l'empilement des couches graphéniques présente une périodicité de type

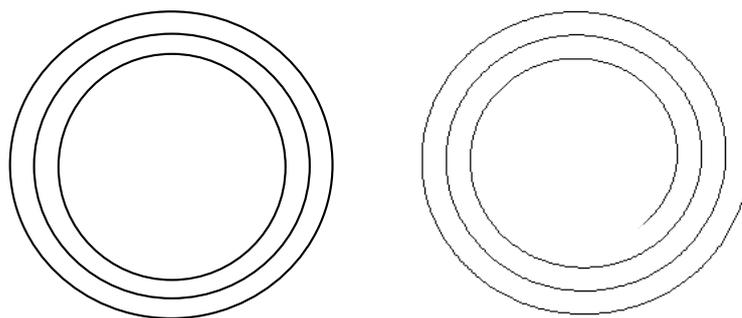


FIG. 2.7: Représentations schématiques de la structure des MWNT dite "poupées russes" (*à gauche*) et "spirale" ou "scroll" (*à droite*).

ABAB..., probablement liée à une facettisation partielle des MWNT sous l'effet des forces de Van der Waals interfeuillettes. Deux ans plus tard, Bandow a publié une étude en diffraction des rayons X des MWNT en température[51]. Il a extrait de ses mesures un coefficient de dilatation thermique assez élevé dans la direction interfeuillettes, comparable à celui du graphite. Ce résultat est là aussi contradictoire avec une structure en poupées russes, sauf à admettre encore une fois la présence de nombreux défauts dans les MWNT, voire une facettisation des tubes avec des défauts aux angles de jonction entre plans sécants. En 1999, une étude de diffraction des neutrons[52] a finalement confirmé les travaux de Reznik identifiant des domaines où les plans graphéniques présentent un empilement de type ABAB..., tandis que deux ans plus tard, une autre étude en diffraction des rayons X[53] des MWNT en température a conclu à la présence de nombreux défauts dans les tubes présentant plus d'une quinzaine de parois. Les nanotubes contenant entre 7 et 15 parois quant à eux peuvent être décrits à l'aide du modèle des poupées russes, et ce sans invoquer la présence massive de défauts dans leurs parois.

Finalement, l'hypothèse d'une structure en spirale des MWNT ne s'est jamais vraiment imposée dans la communauté scientifique, et ce malgré les résultats expérimentaux décrits dans le paragraphe précédent. Il faut signaler qu'une structure de type spirale dans les MWNT devrait engendrer en toute rigueur l'observation fréquente en MET d'une dissymétrie dans le nombre de feuillettes de part et d'autre de l'axe du tube. Or, on n'observe que très rarement ce genre d'effet, où l'on compte une paroi de plus d'un côté que de l'autre. L'hypothèse selon laquelle de nombreux défauts sont présents dans les parois des nanotubes est donc celle qui prévaut actuellement. On verra plus loin dans le cadre de ce travail le cas particulier de nanotubes de carbones à faible nombre de parois (entre 2 et 5), et l'hypothèse d'une structure de type spirale sera discutée pour ces objets.

2.2.2 Structure des nanotubes monofeuillettes

Comme on l'a vu au cours de la partie précédente, l'étude en diffraction de poudre des MWNT a fait l'objet d'un faible nombre de publications, bien que les questions suscitées par ces structures ne soient pas encore clairement élucidées. Il n'en va pas de même

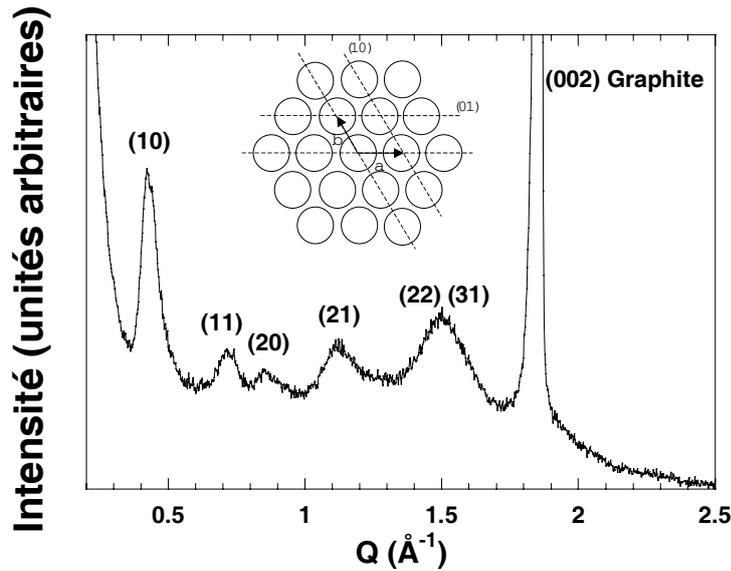


FIG. 2.8: Diagramme de diffraction expérimental d'un échantillon de SWNT de source MER Corporation. Les pics de diffraction annotés (hk) correspondent aux plans réticulaires du réseau hexagonal 2-D des tubes dans le faisceau. Les plans (10) et (01) sont représentés sur le schéma en encart. Le pic intense annoté (002) graphite est lié à la présence d'impuretés de graphite dans l'échantillon.

avec l'étude des SWNT en diffraction, dont la bibliographie s'avère nettement plus riche. Cette partie rappelle les résultats des principaux travaux consacrés à ce sujet, et entend donner le formalisme nécessaire à la simulation des diffractogrammes de ces objets. En effet le calcul numérique est ici nécessaire à la correcte interprétation des diagrammes de diffraction, tout comme il le sera dans la partie dédiée à la structure des objets étudiés dans le cadre de cette thèse.

La principale caractéristique qui peut être étudiée dans les diffractogrammes de MWNT est la raie (002) caractéristique de l'empilement des feuillets de graphène. Dans le cas des SWNT, le paramètre pertinent à prendre en compte en diffraction n'est évidemment plus cette raie (qui n'existe plus), mais toute une série de pics reliés à l'arrangement des tubes les uns par rapport aux autres au sein des faisceaux (figure 2.8). Il est en effet nécessaire de se souvenir que, hormis lors de synthèse sous des conditions très spécifiques[54], les SWNT se trouvent sous la forme de faisceaux d'un nombre très variable de tubes (de 5 à 100) à l'issue de la synthèse. La diffraction de poudre des rayons X et des neutrons est sensible à l'ordre cristallin des nanotubes dans les faisceaux, et permet ainsi une caractérisation très précise du rayon moyen des tubes formant les faisceaux, de leur distribution en rayon, du nombre de tubes dans les faisceaux, voire de la forme des faisceaux.

La première étude consacrée à la diffraction des rayons X dans les nanotubes de carbone monofeuillets a été réalisée par Thess *et al.* en 1996[8]. Les diffractogrammes sont interprétés en associant une gaussienne à chaque pic de Bragg relatif au réseau triangulaire des nanotubes dans le faisceau. La largeur des gaussiennes est ajustée de manière

à reproduire le plus fidèlement possible les résultats expérimentaux. D'autre part, la position, la forme et l'intensité de ces gaussiennes est modulée par le facteur de forme des tubes, c'est à dire une fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. L'utilisation d'une telle fonction est liée à l'approximation suivante sur la structure des tubes : on suppose que les corps qui diffusent ne sont plus des atomes discrets, mais sont répartis sur la surface des nanotubes de manière homogène. Cette approximation permet une simplification conséquente du calcul des diffractogrammes, mais limite le domaine simulé aux valeurs de Q inférieures à environ 3 \AA^{-1} . En effet, au delà de cette valeur, le diagramme de diffraction présente des raies relatives à la position des atomes de carbone à la surface des tubes. Or ces informations sont perdues lorsque l'on attribue à la surface des tubes une densité homogène de diffuseurs.

Les résultats obtenus en diffraction X ont présenté un très bon accord avec les observations de microscopie électronique à transmission : des tubes de diamètre 13.8 \AA présentant une distribution très étroite en diamètre, regroupés en faisceaux de paramètre de maille 17 \AA . Sur la base de ce travail et en utilisant la même approche, de nombreuses études en diffraction des rayons X ont été menées pour caractériser les produits de synthèses utilisant d'autres méthodes ou d'autres conditions expérimentales[6, 55, 56]. D'autre part, cette technique permet de contrôler les changements structuraux provoqués par l'application de pression[57] et/ou de température sur les SWNT[58]. Enfin, la diffraction a été largement utilisée afin de déterminer les sites d'intercalation de diverses molécules ou ions à l'intérieur des faisceaux de SWNT[59, 60, 61, 62].

Rols *et al.* ont développé un modèle plus réaliste que celui de Thess, permettant de prendre en compte une distribution de diamètres des tubes et la taille finie des faisceaux de nanotubes[28, 63]. Ce modèle a permis de comprendre les désaccords qui surviennent entre les résultats de diffraction et ceux de microscopie ou de Raman dès lors que la distribution en diamètre des tubes ne peut plus être négligée. Les principaux résultats du travail de Rols *et al.* concernant l'effet de la morphologie des faisceaux de nanotubes sur leur diagramme de diffraction sont les suivants :

- *Effet de la longueur des tubes* : Dans les calculs de diffractogrammes, les nanotubes sont considérés comme des cylindres droits, ce qui ne correspond à la réalité que si l'on considère une gamme de longueurs de tubes comparable avec la longueur de persistance des nanotubes (i.e. la distance sur laquelle les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme rectilignes). Pour des longueurs trop courtes (de l'ordre de l'Angström), les diagrammes de diffraction calculés s'écartent significativement des résultats expérimentaux. A partir d'une longueur de l'ordre de plusieurs dizaines d'Angström par contre, la forme des diffractogrammes calculés n'évolue plus, même lorsqu'on va jusqu'à considérer des tubes de longueur infinie. Cette dernière approximation ne perturbe donc pas la forme des diffractogrammes et reste très utile pour réduire les temps de calcul.
- *Effet du nombre de tubes par faisceau* : Deux effets majeurs peuvent être observés lorsque le nombre de tubes varie dans le faisceau. D'une part, la largeur de la diffusion aux petits angles ainsi que celle des pics de diffraction diminue lorsque le

nombre de tubes par faisceau augmente. Cet effet classique est attribuable à l'augmentation de la taille du domaine de cohérence cristalline des tubes dans le faisceau. D'autre part, lorsque le nombre de tubes par faisceau devient faible, on observe un déplacement de la position des raies. Cet effet est moins simple à interpréter que le précédent, il provient de la modulation du signal des raies de Bragg par la fonction de Bessel cylindrique associée aux tubes. Lorsque le nombre de tubes par faisceau est faible, les pics de Bragg sont larges et s'étalent jusque à des valeurs de Q où la fonction de Bessel possède des minima. Il en résulte une extinction partielle des raies, qui se traduit par le déplacement apparent de celles-ci.

- *Effet du diamètre d_t des tubes* : Trois effets sont liés à l'augmentation du diamètre des tubes. D'abord, elle entraîne le déplacement des raies de Bragg vers les petites valeurs de Q , tout simplement parce que le paramètre de maille a du réseau triangulaire 2D des tubes dans le faisceau est fonction du diamètre des tubes ($a = d_t + 3.2$, où 3.2 représente la distance séparant 2 tubes). Ensuite, l'augmentation du diamètre des tubes conduit à un affinement des raies de diffraction, qui s'explique par le fait que pour un même nombre de tubes dans le faisceau, le domaine de cohérence cristalline du faisceau est d'autant plus large que les tubes ont un grand diamètre. Enfin, elle s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de la raie (10), car la position de cette raie se rapproche alors d'un maximum de la fonction de Bessel cylindrique.
- *Effet de la distribution en diamètre des tubes* : D'après les observations réalisées en MET sur les échantillons de nanotubes de carbone, ceux-ci présentent une distribution de diamètre qui peut être modélisée par une fonction gaussienne. L'introduction d'une telle distribution dans le calcul des diffractogrammes entraîne i) le lissage de l'allure générale du diagramme de diffraction, qui peut aller jusqu'à la disparition des raies de Bragg (hormis la (10)) si la largeur de la gaussienne est suffisamment grande. ii) un léger déplacement de la (10) vers les petites valeurs de Q . En effet, les tubes de grand diamètre contenant plus d'éléments diffuseurs que les tubes de petits diamètres, leur réponse est majoritaire dans la réponse totale. Cela implique que dans tout échantillon présentant une distribution de diamètre des tubes, l'estimation de ce diamètre par interprétation de la position de la (10) entraîne une légère surestimation de celui-ci.

Ces résultats issus des travaux de Rols *et al.* ont permis une interprétation quantitative des diagrammes de diffraction X et neutrons de poudres de nanotubes de carbone monofeuillets, ainsi qu'une compréhension assez fine des mécanismes de modulation des raies de diffraction liées à l'organisation des tubes dans le faisceau par le facteur de forme particulier (une fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0) des nanotubes de carbone. Si il est désormais possible de donner une caractérisation fine des échantillons de SWNT en terme de taille de faisceaux et de distribution en diamètre des tubes, il subsiste toutefois une zone d'ombre en ce qui concerne la partie "petites valeurs de Q " des diffractogrammes expérimentaux. En effet, dans la plupart des cas, les calculs ne reproduisent pas la descente en intensité mesurée expérimentalement dans cette partie des diffractogrammes. On introduit ainsi une ligne de base polynomiale pour reproduire cette descente en in-

tensité. Selon les auteurs, deux hypothèses sont avancées afin d'expliquer celle-ci. Selon la première hypothèse, cette descente est due à une diffusion diffuse[46], générée par les inhomogénéités à grande échelle dans les échantillons, telles que les vides qui séparent les faisceaux de tubes les uns des autres. Les effets de contraste entre les zones "pleines" et "vides" portant sur de larges domaines, il est en effet normal de retrouver le signal correspondant aux faibles valeurs de Q du diffractogramme. La seconde hypothèse prend quant-à-elle en compte le fait que les échantillons comportent souvent une quantité non négligeable d'impuretés carbonées telles que du carbone amorphe ou des coques graphéniques. Le facteur de forme de ces impuretés doit s'étaler relativement loin sur la gamme des petites valeurs de Q vues les petites dimensions de ces objets, ce qui explique la ligne de base observée expérimentalement. L'origine de la ligne de base est certainement reliée à la coexistence des 2 effets décrits ci-dessus.

A travers cette partie, nous avons pu faire la preuve que la diffraction de poudre s'avère une technique de choix pour la caractérisation structurale des échantillons de nanotubes de carbone de dimensions macroscopiques. Elle nous donne la possibilité d'accéder à des valeurs moyennes de caractéristiques structurales aussi fines que le diamètre des tubes, leur nombre de feuillets ou encore le nombre de tubes contenus dans les faisceaux. Au cours des parties suivantes, nous allons décrire comment la diffraction de poudre nous permet d'étudier la structure de composés à base de nanotubes de carbone de plus en plus complexes, purement carbonés ou non.

2.3 Structure des nanotubes de carbone bifeuillets

Cette partie de la thèse est dédiée à la caractérisation de la structure d'échantillons de nanotubes bifeuillets produits par un procédé de dépôt de vapeur chimique assisté par catalyseur (CCVD) mis au point par E. Flahaut[14]. Cette méthode permettant des synthèses massives de l'ordre du gramme, la diffraction apparait comme la technique la mieux adaptée à une caractérisation de l'ensemble de ces échantillons.

Il est intéressant de constater que cette structure diffère notablement des structures "classiques" de type monofeuillet et multifeuillet. En effet, dans la première famille, on a vu que la réponse majoritaire en diffraction de poudre était liée au réseau 2D des tubes à l'intérieur des faisceaux. Ici, les DWNT sont majoritairement isolés, on ne s'attend donc pas du tout à une réponse comparable à celle des SWNT. Le cas des MWNT est encore différent car on a vu que c'était alors le grand nombre de feuillets des tubes qui était intéressant à étudier à travers la position et la largeur de la raie (002) correspondant à l'empilement des feuillets dans les diffractogrammes. Dans les DWNT, le nombre de feuillets est trop faible pour pouvoir appliquer la loi de Scherrer, et la réponse en diffraction de l'objet diffusant est beaucoup plus sensible au facteur de forme de l'objet diffusant qu'aux effets de périodicité tels que la raie interfeuillets. Le recours à la modélisation des diffractogrammes s'avère donc indispensable à l'interprétation des diagrammes de diffraction des DWNT.

Nous allons dans cette partie commencer par donner une description du diagramme de

diffraction des DWNT, puis nous exposerons le modèle permettant de calculer celui-ci ainsi que le diffractogramme de tout autre nanotube de carbone à faible nombre de feuillets. Enfin, après avoir discuté les effets que peuvent avoir différents paramètres structuraux sur les diffractogrammes, nous montrerons comment il est possible d'utiliser la diffraction pour caractériser rapidement une synthèse de DWNT en terme de nombre de feuillets des tubes.

2.3.1 Diffractogramme expérimental de nanotubes de carbone bi-feuillets

On se propose d'observer ici le diagramme de diffraction expérimental d'un échantillon de DWNT produits par CCVD. Le diffractogramme présenté sur la figure 2.9 a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Inel muni d'une anticathode en cuivre, produisant un faisceau X polychromatique dont on sélectionne les photons issus de la raie $K\alpha$, de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha(Cu)}=1.5418 \text{ \AA}$. La détection est assurée par un détecteur courbe de type "banane" couvrant un arc de cercle d'environ 120° , ce qui permet d'enregistrer simultanément les photons diffusés dans une gamme d'angle s'étendant de 2° à 120° . On

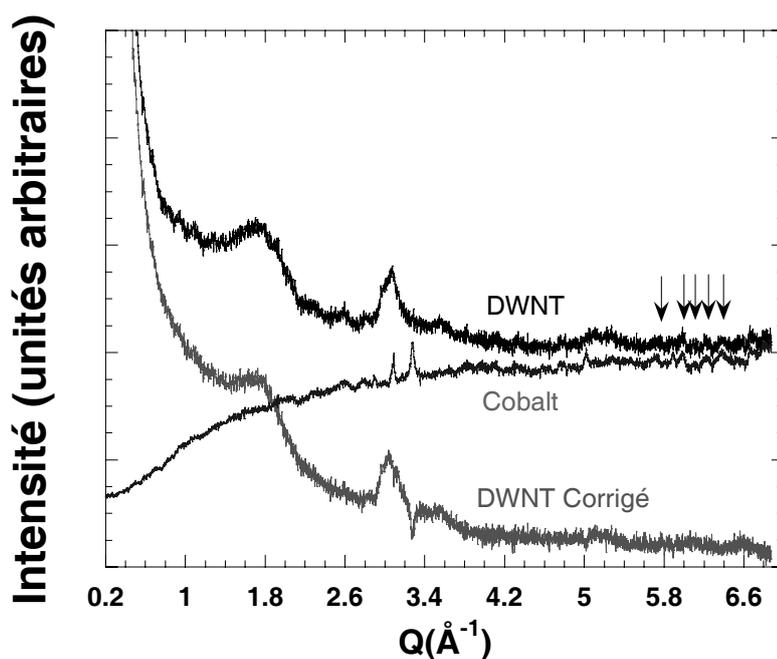


FIG. 2.9: Diffractogramme de poudre des rayons X d'un échantillon de DWNT produit par CCVD, d'un échantillon de particules de cobalt, et diagramme de diffraction des DWNT corrigé du cobalt. Les flèches indiquent la série de petits pics reliés à la présence de particules de cobalt dans l'échantillon de DWNT, utilisée pour quantifier la quantité de cobalt (voir texte).

peut remarquer que le diffractogramme des DWNT est singulièrement différent de celui des MWNT et des SWNT. Deux structures principales se distinguent sur celui-ci : tout d'abord une large bosse centrée sur 1.8 \AA^{-1} , et ensuite un pic centré sur 3.05 \AA^{-1} . Ce

dernier comporte en fait deux composantes : la première, en forme de dent de scie, présente une montée abrupte à 3 \AA^{-1} , tandis que la seconde a une forme symétrique et est centrée en $Q=3.05 \text{ \AA}^{-1}$.

L'origine de la raie asymétrique a déjà été présentée plus haut : son profil est relié à une structure bidimensionnelle, en l'occurrence les positions des atomes dans les plans de graphène. L'absence totale de raie (002) à $Q=1.87 \text{ \AA}^{-1}$ indique qu'il n'y a aucune trace de graphite dans l'échantillon, et donc la raie asymétrique à 3 \AA^{-1} peut bien être attribuée à la structure des atomes de carbone formant les parois des nanotubes. Nous avons vu dans la partie dédiée à l'étude des MWNT qu'il s'agissait de la raie (100). L'autre raie assez fine à 3.05 \AA^{-1} est attribuée aux résidus de catalyseur présent dans l'échantillon à l'issue de la production. En effet, les traitements acides infligés à l'échantillon en dernière phase de synthèse ne parviennent pas à éliminer la totalité des nanoparticules de cobalt à partir desquelles poussent les DWNT. Ce pic, ainsi qu'une série de petites oscillations situées entre 6 et 7 \AA^{-1} , est tout à fait caractéristique de la présence de traces de ces résidus catalytiques.

La présence de cobalt résiduel dans ces échantillons constitue une gêne réelle dans l'interprétation des diagrammes de diffraction car cet élément émet un rayonnement de fluorescence quand il est excité par les photons X issus de la raie $K\alpha$ du cuivre. La contribution du cobalt au diagramme peut être estimée en comparant l'amplitude de la série de petites oscillations entre 6 et 7 \AA^{-1} à l'amplitude de celles présentes dans le diffractogramme d'un échantillon de particules de cobalt pur. On peut ainsi quantifier et corriger le signal issu de la fluorescence du cobalt, comme décrit sur la figure 2.9. Il faut toutefois noter certains problèmes inhérents à une telle correction : d'abord, l'addition des bruits de fond des 2 diffractogrammes lors de la soustraction de l'un par l'autre augmente l'incertitude de la mesure. Ensuite, la normalisation sur la série de petites raies entre 6 et 7 \AA^{-1} n'est pas d'une grande précision, et la forme du diffractogramme est très sensiblement altérée par le taux de cobalt soustrait. Enfin, la largeur et l'intensité des raies de diffraction du cobalt dépend de la taille des nanoparticules dans l'échantillon. Ces tailles n'étant pas les mêmes d'un échantillon à l'autre, il s'ensuit des erreurs de correction telles que celle qui peut être observée à 3.15 \AA^{-1} notamment. La manière la plus simple de s'affranchir de cette fluorescence gênante du cobalt est d'utiliser une autre source de rayons X, ou encore la diffraction des neutrons, puisque les neutrons n'interagissent pas avec le nuage électronique des atomes.

Un diffractogramme neutrons réalisé au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre G4-1 est comparé avec le diffractogramme rayons X corrigé de la fluorescence du cobalt sur la figure 2.10. Pour que cette comparaison soit fiable, il faut encore corriger le diffractogramme X de la dépendance en Q de la longueur de diffusion du carbone, comme mentionné dans la première partie de ce chapitre structure. Une fois cette correction réalisée, on constate que les profils des diffractogrammes présentent un bon accord général. On notera cependant que les pentes des diffractogrammes diffèrent légèrement d'un instrument à l'autre, tout comme la position de la raie asymétrique à $\simeq 3 \text{ \AA}^{-1}$. Ces effets sont liés à la correction imprécise du taux de cobalt dans le diffractogramme rayons X.

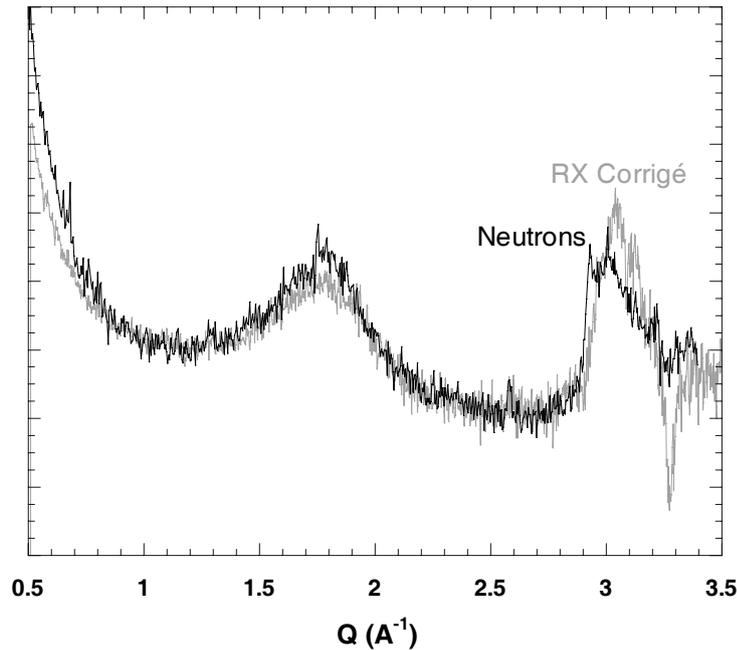


FIG. 2.10: Diffractogrammes de poudre de l'échantillon de DWNT préparé par CCVD. *Trait clair* : En diffusion des rayons X après correction de la dépendance en Q de la longueur de diffusion du carbone (formule empirique : $f(Q)=0.5+5.5/(1+0.2*Q^2)$) et correction de la fluorescence du cobalt. *Trait foncé* : En diffusion des neutrons.

L'autre principale caractéristique du diagramme de diffraction des DWNT est la large bosse centrée autour de 1.8 \AA^{-1} . Celle-ci est observée sur tous les diffractogrammes de DWNT réalisés au cours de cette thèse, mais il est important de noter que sa largeur peut varier suivant les échantillons étudiés.

Les points essentiels caractérisant la forme du diagramme de diffraction des DWNT sont les suivants :

- Large bosse centrée autour de $Q \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, de largeur variable suivant les échantillons de DWNT.
- Pic asymétrique à $Q=3 \text{ \AA}^{-1}$ dont le profil de type "Warren" indique un ordre bidimensionnel, associé à la raie (100) des atomes de carbone à la surface des tubes.
- Pic symétrique à $Q= 3.05 \text{ \AA}^{-1}$ relié aux nanoparticules de catalyseur résiduelles.
- Descente de l'intensité jusqu'à $Q=2.5 \text{ \AA}^{-1}$.
- Pas de graphite, ni de raies aux petits angles qui auraient pu le cas échéant être interprétées par une structuration en faisceaux des DWNT.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la forme des diffractogrammes des

DWNT, et en particulier l'origine de la large raie à $Q \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, il est nécessaire de procéder à la modélisation des diagrammes de diffraction. C'est précisément l'objet de la partie suivante.

2.3.2 Modélisation du diffractogramme des nanotubes de carbone bifeuillets

L'étude de composés aussi peu cristallisés que les DWNT nécessite la mise au point d'un modèle structural permettant la simulation de leur diagramme de diffraction. Le principe de ces simulations est le suivant : à l'aide d'un programme informatique, on calcule la transformée de Fourier d'une configuration de diffuseurs qu'on estime la plus proche possible de la structure de l'échantillon étudié. En comparant le résultat de la simulation au diffractogramme expérimental, on peut conclure quant à la pertinence des hypothèses envisagées sur la structure de l'échantillon.

2.3.2.1 Formalisme des simulations

Le formalisme mathématique utilisé pour le calcul de la transformée de Fourier d'une poudre d'objets diffusants a déjà été décrit dans la première partie de ce chapitre. Ainsi, l'amplitude diffractée est décrite par l'équation 2.1.4, et l'intensité diffractée par une poudre est calculée en appliquant l'équation 2.1.5.

Nous allons détailler ici les hypothèses structurales utilisées pour décrire le cas particulier des DWNT.

- Comme dans le travail de Thess *et al.*, les parois des tubes sont assimilées à une densité surfacique uniforme σ_0 de diffuseurs. Il est bien entendu que toutes les informations liées aux positions relatives des atomes de carbone à la surface des tubes sont alors perdues, ce qui restreint notre domaine de simulations aux valeurs de Q inférieures à 2.8 \AA^{-1} .
- On considère les nanotubes à n -feuillets comme n cylindres coaxiaux dont les rayons diffèrent d'une distance a_{vdW} , égale à la longueur caractéristique des interactions de van der Waals pour le carbone.

L'intensité diffusée par une poudre de nanotubes à n -feuillets peut donc s'écrire en utilisant les équations 2.1.4 et 2.1.5 :

$$I(Q) \propto \frac{\sigma_0^2 L^2 b^2(C)}{2} \int_{u=0}^{\pi} \left(\frac{\sin\left(\frac{QL\cos(u)}{2}\right)}{\frac{QL\cos(u)}{2}} \right)^2 \left| \sum_{i=1}^n r_i 2\pi J_0(Qr_i \sin(u)) \right|^2 \sin(u) du \quad (2.3.1)$$

où L est la longueur de persistance des nanotubes, $b(C)$ est la longueur de diffusion du carbone (constante pour les neutrons, dépendante de Q pour les rayons X), u est un angle repérant l'orientation de \vec{Q} comme représenté sur la figure 2.11, r_i est le rayon du i -ème cylindre et $J_0(Qr_i \sin(u))$ est la fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0 définie comme :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iQ \sin(u) r_i \cos \theta} d\theta. \quad (2.3.2)$$

avec θ représenté comme sur la figure 2.11.

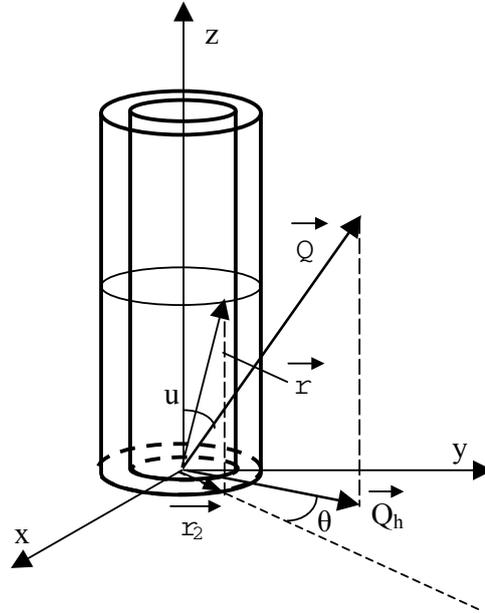


FIG. 2.11: Représentation schématique du modèle utilisé pour simuler un nanotube bi-feuillet. \vec{Q}_h est la projection de \vec{Q} dans le plan horizontal et a pour norme $Q \sin(u)$. \vec{r}_2 est la projection dans le plan horizontal du vecteur \vec{r} repérant un point du deuxième tube de rayon r_2 .

Cette fonction peut se calculer numériquement au moyen d'un programme informatique en Fortran ou IDL. La partie suivante expose les résultats obtenus en modélisant le diffractogramme des DWNT.

2.3.2.2 Résultats des simulations

L'influence de la variation de divers paramètres structuraux sur le diagramme de diffraction des DWNT a été étudiée. Ainsi, cette partie décrit la manière dont le diffractogramme des DWNT varie en fonction du diamètre des tubes, de la largeur de la distribution en diamètre et du nombre de feuillet des tubes.

a) Poudre de DWNT identiques. On choisit de calculer le diagramme de diffraction d'une poudre de DWNT identiques, dont le rayon du tube intérieur mesure 6 \AA et le rayon du tube extérieur mesure 9.4 \AA (soit une distance inter-feuillet a_{vDW} de 3.4 \AA). Le résultat de ce calcul est montré sur la figure 2.12.

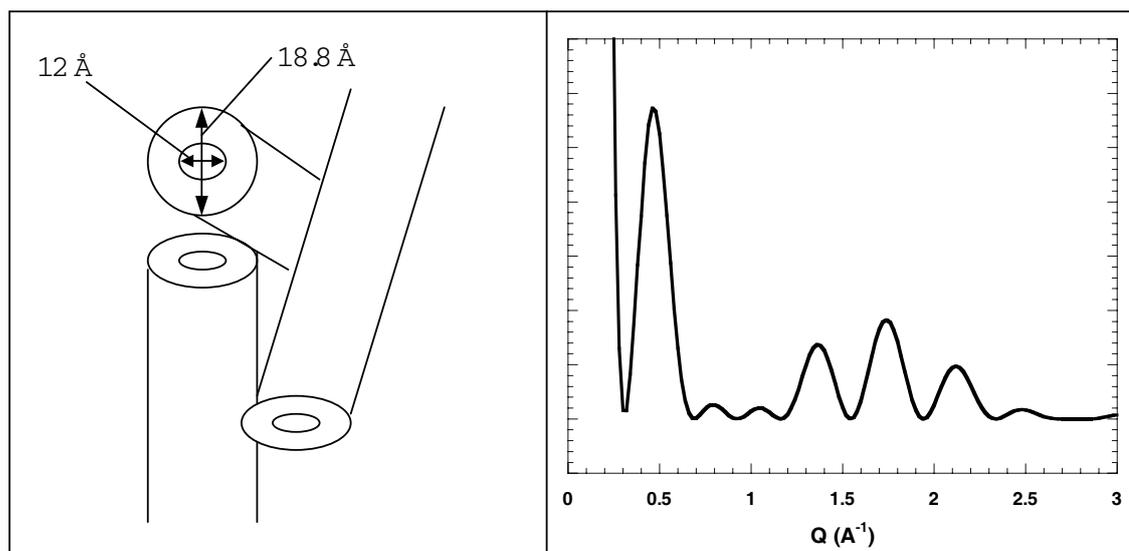


FIG. 2.12: *Partie gauche* : Représentation schématique d'une poudre de DWNT identiques. *Partie droite* : Diffractogramme calculé d'un échantillon de DWNT identiques, de rayon intérieur 6 Å et de rayon extérieur 9.4 Å.

On peut observer que le diffractogramme consiste en des oscillations dont l'amplitude est modulée par une courbe enveloppe. Ces oscillations modulées proviennent des interférences entre les deux fonctions de Bessel respectivement associées à la paroi intérieure et à la paroi extérieure des DWNT. En effet, chacune de ces fonctions de Bessel possède une pseudo-période inversement proportionnelle au rayon du tube auquel elle est associée. Les zones dans lesquelles les oscillations du diffractogramme présentent une forte amplitude correspondent à une mise en phase des fonctions de Bessel, et les zones de faible amplitude correspondent à une opposition de phase de celles-ci.

Evidemment, on peut noter que le profil de ce diffractogramme diffère largement du diagramme expérimental présenté dans la partie précédente. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où les quelques observations réalisées en MET ont mis en évidence une importante variation dans les diamètres des DWNT. Afin d'obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux, il est donc nécessaire de considérer d'autres dimensions de DWNT dans les simulations.

b) Poudre de DWNT présentant une distribution de diamètres. Dans un premier temps, on a calculé les diagrammes de diffraction de poudre de DWNT isolés présentant différents diamètres. Les résultats sont présentés sur la partie gauche de la figure 2.13. Seul le rayon intérieur des différents DWNT considérés est indiqué sur la figure, mais le rayon du tube externe a évidemment été modifié simultanément de manière à conserver une distance inter-feuillets de 3.4 Å.

Le principal effet engendré par la modification du diamètre des DWNT est le chan-

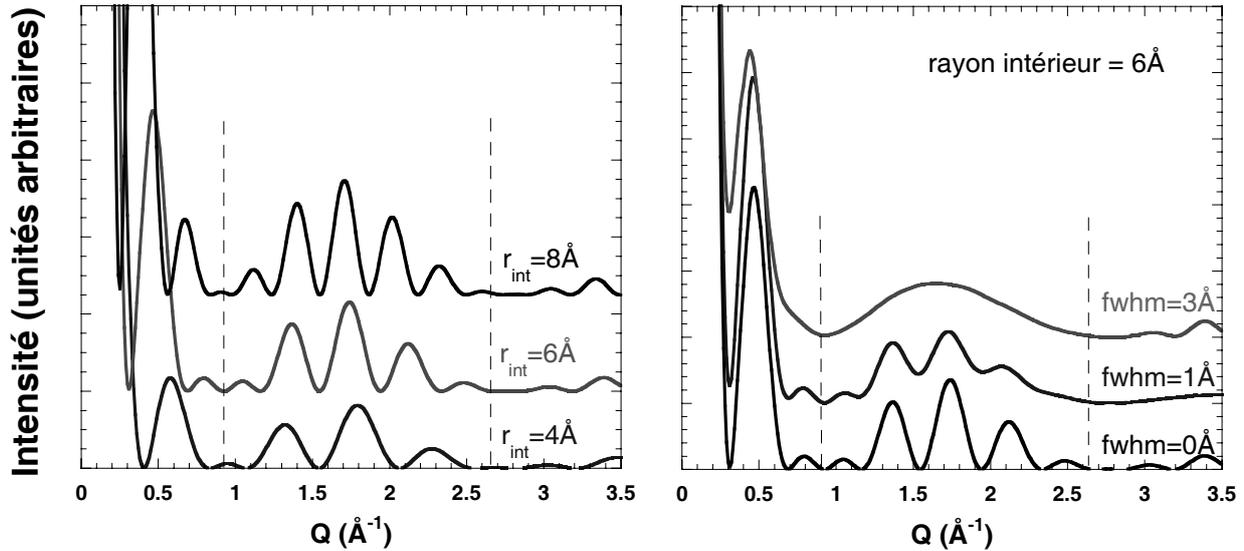


FIG. 2.13: *Partie gauche* : Diagrammes de diffraction calculés de DWNT de rayon intérieur : 4 Å (*en bas*), 6 Å (*au milieu*) et 8 Å (*en haut*). *Partie droite* : Diagrammes de diffraction calculés pour différentes distribution en rayons des DWNT : rayon unique de 6 Å (*en bas*), distribution de largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de 1 Å (*au milieu*), distribution de FWHM de 3 Å (*en haut*). Toutes les distributions sont centrées autour de 6 Å.

gement de la période des oscillations du diagramme de diffraction. Plus les DWNT ont des dimensions importantes, plus la période des oscillations est courte. Toutefois, il est fort intéressant de constater que la forme de l'enveloppe de ces oscillations ne varie pas en fonction du diamètre des DWNT. Les minima de cette courbe enveloppe sont indiqués sur la figure 2.13 au moyen de tirets verticaux aux positions $Q=0.9 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=2.65 \text{ \AA}^{-1}$.

Dans un second temps, on a tenté de se rapprocher davantage des échantillons réels en simulant le diagramme de diffraction d'une poudre de DWNT présentant une distribution de rayons. En toute rigueur, un nanotube de carbone est constitué d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons C-C covalentes de longueur donnée. Le rayon d'un nanotube n'est donc a priori pas quelconque, et dépend des paires d'indice (n,m). Toutefois, le grand nombre de combinaisons possibles pour ces indices engendre l'existence d'une gamme fournie de rayons possibles. Il est donc légitime de considérer un continuum de valeurs pour le rayon des tubes.

On choisit des distributions gaussiennes $G(r)$, décrites par l'expression :

$$G(r) \propto \exp\left(-\left(\frac{r - r_0}{\gamma}\right)^2\right),$$

où r_0 est le rayon moyen de la distribution et γ est relié à la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la distribution par l'expression $\text{FWHM}=2\gamma \sqrt{\ln 2}$.

Les résultats des calculs impliquant ces distributions sont présentés sur la partie droite de la figure 2.13. On note deux effets principaux lorsque la largeur de la distribution en rayons varie :

- Le premier minimum à $Q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ne descend plus à zéro dès lors qu’une distribution de rayons est considérée. Ce minimum devient de moins en moins creusé lorsque la largeur de la distribution augmente.
- Le profil des oscillations se lisse lorsque la largeur de la distribution augmente, jusqu’à épouser la forme de la courbe enveloppe pour une distribution présentant une FWHM de 3 \AA . On distingue alors une large bosse centrée autour de $Q=1.7 \text{ \AA}^{-1}$ qui rappelle celle que l’on observe dans les diagrammes de diffraction expérimentaux. Il est en outre très important de noter que la largeur de cette bosse ne dépend pas du diamètre des tubes considérés, et constitue donc une caractéristique intrinsèque du diffractogramme des DWNT.

Il est intéressant de considérer le cas de nanotubes de carbone présentant 3, 4 ou 5 feuillets afin de voir ce que devient alors la large bosse centrée autour de $Q=1.7 \text{ \AA}^{-1}$. De plus, l’observation de tels nanotubes en MET constitue une source de motivation supplémentaire pour considérer ces cas.

c) Poudre de nanotubes à faible nombre de feuillets. Grâce à l’équation 2.3.1, il est facile de généraliser le calcul du diffractogramme des DWNT au cas des nanotubes à n -feuillets, avec $n = 3$ (trifeuillets), 4 (quadri-feuillets), 5 (penta-feuillets), etc...

Les diagrammes de diffraction de ces nanotubes ont été calculés pour des tubes présentant une distribution de rayons centrée autour de 6 \AA , et suffisamment large pour que les oscillations soient totalement lissées. Les résultats sont présentés sur la partie gauche de la figure 2.14.

Lorsque le nombre de feuillets des nanotubes augmente, le principal effet sur le diffractogramme consiste en un affinement progressif de la bosse à $Q \simeq 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ainsi qu’à un léger déplacement de sa position vers les grandes valeurs de Q .

Considérons le déplacement de cette bosse avec la variation du nombre de feuillets des nanotubes. Dans le cas des DWNT, la bosse est large et relativement asymétrique, ce qui rend délicate l’estimation de sa position. On peut toutefois mesurer sa position à $Q \simeq 1.7 \text{ \AA}^{-1}$. Lorsqu’on passe à un tube comptant 3 feuillets, la bosse devient plus symétrique et sa position se décale à 1.8 \AA^{-1} . Enfin, pour les tubes à 4 et 5 parois, la forme de la bosse est tout à fait symétrique et sa position n’évolue quasiment plus et reste située à 1.82 \AA^{-1} .

Il est intéressant de remarquer que la position de cette raie se rapproche de la position de la raie inter-feuillets mesurée autour de 1.85 \AA^{-1} dans les MWNT classiques. La position de cette raie suit donc une évolution dont la limite correspond à la raie (002) du graphite.

La largeur de cette raie de diffraction en fonction du nombre de feuillets des nanotubes

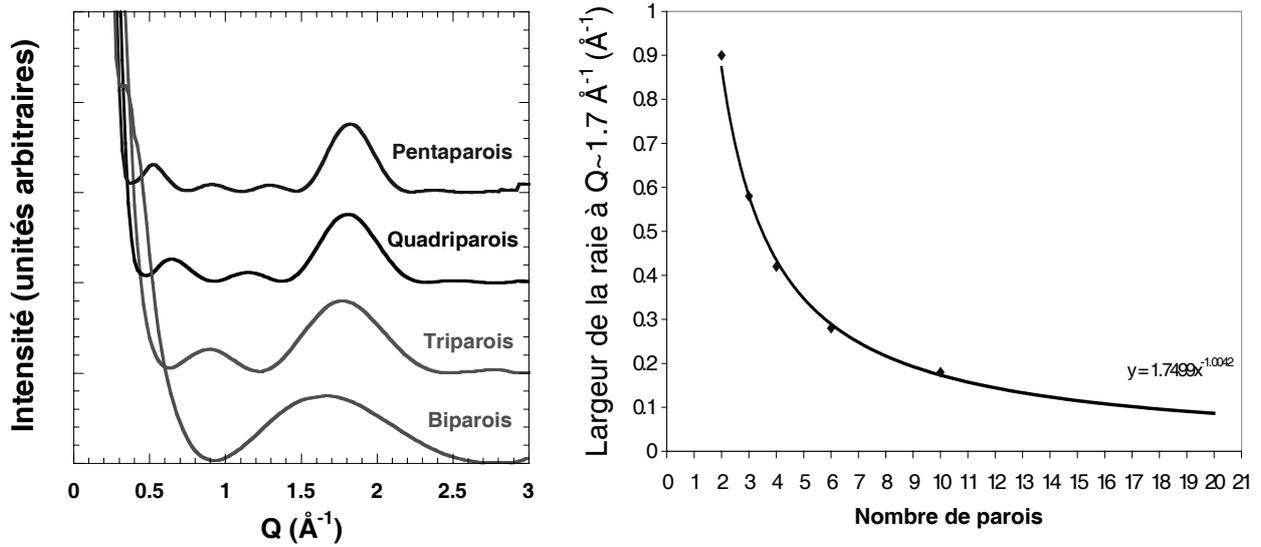


FIG. 2.14: *Partie gauche* : Diagrammes de diffraction calculés de nanotubes à 2, 3, 4 et 5 feuillets (du plus bas au plus haut). Ces nanotubes présentent une distribution en rayon centrée autour de 6 Å. *Partie droite* : Largeur à mi-hauteur de la bosse centrée autour de $Q=1.7 \text{ \AA}^{-1}$ en fonction du nombre de feuillets des nanotubes. Le trait plein est une approximation par une loi de puissance empirique.

suit une évolution similaire. En effet, on observe un affinement de cette raie à mesure que le nombre de feuillets des tubes augmente. Des simulations ont été réalisées pour des nanotubes comportant 2, 3, 4, 5, 6 et 10 parois. Pour chacun de ces calculs, la largeur de la bosse centrée autour de $Q=1.8 \text{ \AA}^{-1}$ a été mesurée précisément et a été reportée sur le graphe présenté dans la partie droite de la figure 2.14.

On constate que la dépendance de la largeur de la bosse en fonction du nombre de feuillets des nanotubes suit une loi en $1/x$. Une telle relation n'est pas surprenante car elle doit être reliée à la loi de Scherrer montrant que la largeur d'une raie de diffraction est inversement proportionnelle au domaine de cohérence cristalline de l'objet qui diffuse. Dans le cas d'un nanotube multifeuillet, le domaine de cohérence cristalline d_c lié à la périodicité des feuillets dans la direction perpendiculaire à l'axe du tube varie linéairement avec le nombre de feuillets n selon :

$$d_c \simeq (n - 1)a_{vdW},$$

où r_1 est le rayon du tube intérieur et a_{vdW} est la distance inter-feuillets.

Grâce à la mesure de la largeur de ce pic caractéristique, on dispose d'un outil fonctionnel permettant de déterminer facilement le nombre de parois des tubes contenus dans un échantillon.

2.3.2.3 Comparaison de diffractogrammes mesurés et calculés

La caractérisation précise d'un échantillon de DWNT nécessite de connaître :

- D'une part les proportions respectives de tubes monofeuillets, bifeuillets, trifeuillets, etc... puisque la MET a mis en évidence la présence de ces divers types de tubes dans les produits des synthèses par CCVD.
- D'autre part, le diamètre moyen ainsi que la largeur de la distribution en diamètre des tubes dans l'échantillon.

La figure 3.40 compare le diffractogramme neutrons d'un échantillon de DWNT avec le résultat d'un calcul incluant des tubes dont les caractéristiques structurales ont été ajustées de manière à obtenir le meilleur accord avec le diagramme de diffraction expérimental. Ainsi, on a considéré dans ce calcul une poudre composée de 10% de monofeuillets, 65% de bifeuillets, 20% de trifeuillets et de 5% de quadrifeuillets. Les rayons des tubes intérieurs considérés sont répartis sur une distribution gaussienne large (FWHM = 3 Å), centrée autour de 6 Å, la distance inter-feuillets restant fixée à 3.4 Å.

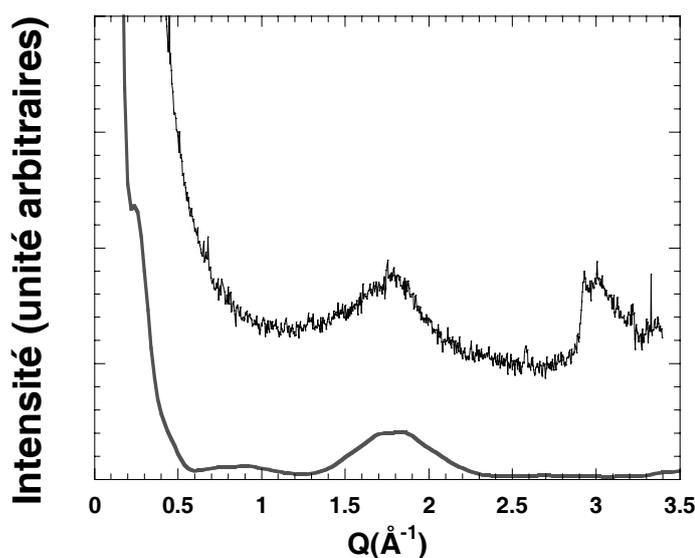


FIG. 2.15: *Haut* : Diffractogramme neutrons d'un échantillon de DWNT produit par CCVD. *Bas* : Simulation du diagramme de diffraction d'un échantillon contenant un mélange de nanotubes à 1, 2, 3 et 4 parois (voir le texte pour le détail de la composition).

Plusieurs différences peuvent être observées entre le diagramme de diffraction théorique et celui mesuré expérimentalement. Concernant les pics observés autour de 3 \AA^{-1} dans le diffractogramme expérimental tout d'abord, on a déjà vu qu'ils étaient attribués d'une part à la structure des atomes de carbone à l'intérieur des feuillets de graphène, et d'autre part à la présence dans l'échantillon de résidus de catalyseurs. Le modèle utilisé ne prenant en compte ni les positions atomiques du carbone (approximation des surfaces

homogènes), ni la présence de ces nanoparticules de catalyseur, il est tout à fait normal de ne pas retrouver dans le diffractogramme calculé les pics autour de 3 \AA^{-1} .

On peut ensuite remarquer que la descente en intensité de forme hyperbolique observée dans le diagramme de diffraction expérimental est mal reproduite par les calculs. En effet, ces derniers affichent un manque d'intensité dans la gamme de valeurs de Q comprises entre 0.4 et 0.8 \AA^{-1} . Il faut toutefois rappeler que ce problème n'est pas spécifique aux DWNT, et que la forme de la descente aux petites valeurs de Q est un paramètre difficile à reproduire dans tous les diffractogrammes d'objets nanostructurés. La raison à cela est que dans cette gamme de valeurs de Q se retrouvent les contributions de différents objets nanométriques qui ne sont pas pris en compte dans les calculs de modélisation des diagrammes de diffraction, tels que les coques graphéniques, les nanoparticules de catalyseur ou encore le carbone amorphe.

En dehors de ces 2 points de désaccord entre diagrammes de diffraction simulé et mesuré, on peut constater que la large bosse à $Q \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ est bien reproduite par les calculs. La largeur de cette signature caractéristique des nanotubes à faible nombre de feuillets est un point capital pour l'estimation du nombre de feuillets des tubes contenus dans la poudre étudiée. En faisant varier la proportion de tubes comportant 1, 2, 3, 4 et 5 feuillets, on peut ajuster la largeur de la raie à 1.8 \AA^{-1} , et lorsqu'un bon accord est obtenu avec le profil expérimental, on détermine donc la composition de l'échantillon.

2.3.3 Conclusions sur la structure des nanotubes de carbone bi-feuillets

Au cours de cette partie, on a vu comment la diffraction de poudre pouvait permettre la caractérisation de quantités macroscopiques d'échantillons de DWNT en terme de nombre de feuillets et de distribution en diamètre des tubes.

En particulier, on a vu que le paramètre pertinent des diffractogrammes pour réaliser cette caractérisation était la large raie centrée autour de 1.8 \AA^{-1} .

A l'aide de simulations, on a pu d'une part attribuer l'origine de cette raie aux interférences constructives de 2 fonctions de Bessel de pseudo-période différente, et d'autre part quantifier la dépendance de la largeur de cette raie en fonction du nombre de feuillets des tubes. Une loi empirique a ainsi été établie, et la figure 2.14 peut ainsi être considérée comme un outil pratique pour déterminer rapidement le nombre moyen de feuillets des tubes contenus dans un échantillon. Toutefois, l'utilisation de ce graphe est soumis à un certain nombre de limites qu'on se propose de discuter ici :

- D'abord, il faut être conscient du fait qu'en diffraction, le signal est proportionnel au nombre d'éléments qui diffusent le rayonnement, en l'occurrence les atomes de carbone. Ainsi un nanotube à 5 feuillets diffuse de manière beaucoup plus importante qu'un nanotube bifeuillet. En fait, on peut calculer de manière simple le nombre d'atomes contenus dans un nanotube à n -feuillets :

$$N_n = N_1 \left(n + \frac{a_{vdW}}{r_0} \frac{n(n+1)}{2} \right)$$

où N_1 est le nombre d'atomes de carbone contenu dans un nanotube monofeuillet ayant le même rayon que le tube externe du nanotube à n -feuillets considéré, et r_0 le rayon intérieur du tube à n -feuillets. Si on normalise à 1 l'intensité diffractée par un tube monoparoi, on obtient pour les autres types de tubes les poids relatifs suivants :

- * 2 parois : 3.5
- * 3 parois : 6
- * 4 parois : 9
- * 5 parois : 13.5

Il s'ensuit que, à proportion égales dans l'échantillon, la forme du diffractogramme est majoritairement façonnée par les tubes présentant le plus grand nombre de feuillets. Ainsi, lorsque l'on utilise la largeur de la bosse à $Q \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ afin de déterminer le nombre de feuillets des nanotubes, on a tendance à légèrement le surestimer à cause de cet effet de prédominance des grands tubes.

- Ensuite, nous avons remarqué que le diagramme de diffraction d'échantillons de carbone amorphe présentait une bosse dans la zone de la raie caractéristique des bifeuillets. Cette observation représente une limitation importante dans l'interprétation des diffractogrammes car il est impossible a priori de distinguer la contribution des DWNT de celle du carbone amorphe dans la zone autour de 1.8 \AA^{-1} . Une caractérisation complémentaire par d'autres techniques telles que le MEB ou le Raman (en particulier dans la zone de la bande D) visant à vérifier l'absence de carbone amorphe dans l'échantillon étudiée est donc capitale.
- Enfin, le diagramme de diffraction calculé d'objets sphériques présentant plusieurs parois (les "coques") présente aussi une raie large aux alentours de la bosse centrée autour de 1.8 \AA^{-1} . La présence de ce genre de coques dans un échantillon de DWNT peut donc contribuer à l'amincissement de la raie à $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ et ainsi mener à une surévaluation du nombre de feuillets des tubes dans l'échantillon.

Au final, la diffraction représente un outil très puissant pour la caractérisation des nanotubes de carbone à faible nombre de parois, notamment en étudiant la largeur d'une raie située autour de $Q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$. La figure 2.16 montre que cette raie de diffraction peut être assimilée à la raie (002) du graphite, caractéristique de la périodicité de l'empilement des feuillets de graphène.

Dans le cas des multifeuillets, elle est un peu déplacée vers les petites valeurs de Q à cause de l'augmentation des distances inter-feuillets par rapport au graphite. Elle est en outre considérablement élargie, du fait de la diminution importante de la taille du domaine de cohérence cristalline dans les MWNT. Si on poursuit cette évolution à l'extrême, on arrive au cas des DWNT, où la largeur de la raie (002) est maximum.

Toutefois, l'application de la loi de Scherrer à une si petite longueur de cohérence cristalline (la distance entre 2 feuillets, soit 3.4 \AA) est hautement imprécise, et la simulation des diffractogrammes s'avère donc la manière la plus adaptée pour interpréter la largeur de cette raie (002). De plus, la simulation du diagramme de diffraction par un mélange de

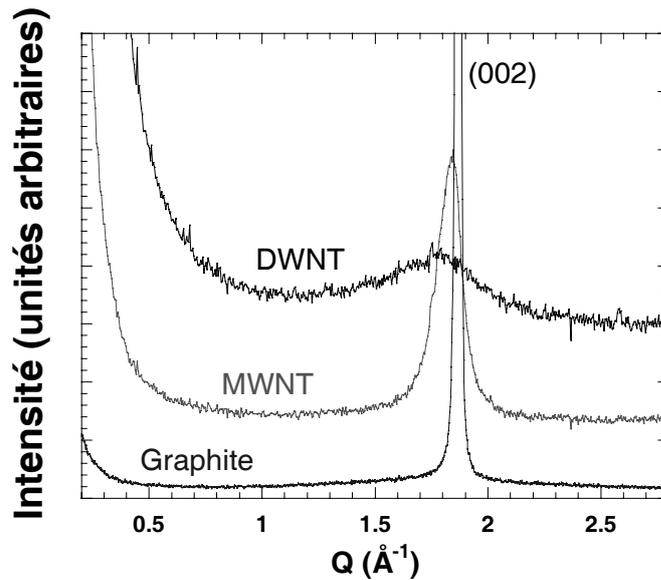


FIG. 2.16: Diagrammes de diffraction de poudre d'un échantillon de DWNT (*Haut*), d'un échantillon de MWNT (*Milieu*) et d'un échantillon de graphite (*Bas*).

nanotubes présentant différents nombres de parois reste la technique la plus précise pour caractériser le nombre de parois de l'échantillon, car elle permet d'éviter la surestimation du nombre de parois liée à la mesure directe de la largeur de la raie (002).

2.4 Structure des peapods

Cette partie est dédiée à l'étude de la structure des peapods par diffraction. Ces objets peuvent être considérés comme des composés d'insertion des nanotubes de carbone, et présentent de fait une organisation plus complexe que les DWNT décrits dans la partie précédente. En effet, les C_{60} insérés adoptent un ordre particulier, lié à l'environnement singulier que représente l'intérieur des SWNT. L'étude de la structure des chaînes unidimensionnelles de C_{60} insérées dans les SWNT revêt d'ailleurs à elle seule un intérêt particulier, tant du point de vue de la physique fondamentale (cas d'un cristal quasi 1-D) que du point de vue des applications potentielles (propriétés de supraconductivité à température critique élevée). En outre, l'arrangement en faisceaux des SWNT contenant les C_{60} constitue une deuxième complication de la structure par rapport au cas des DWNT isolés.

Le diagramme de diffraction des peapods diffère donc complètement de celui des DWNT, et s'avère notamment plus structuré que ce dernier. La partie suivante donne une description détaillée du diagramme de diffraction expérimental des peapods. On s'intéresse ensuite au calcul des diffractogrammes de ces objets, à l'aide d'un modèle détaillé dont on fait varier successivement chaque paramètre structural. L'effet correspondant à ces variations sur le diagramme de diffraction est commenté dans chacun des cas. Enfin, le résultat des calculs est comparé aux données expérimentales.

2.4.1 Diffractogrammes expérimentaux des peapods

La figure 2.17 montre les profils de diffraction des rayons X de 2 échantillons de peapods synthétisés de manière différente, sur la base de SWNT ne provenant pas de la même origine.

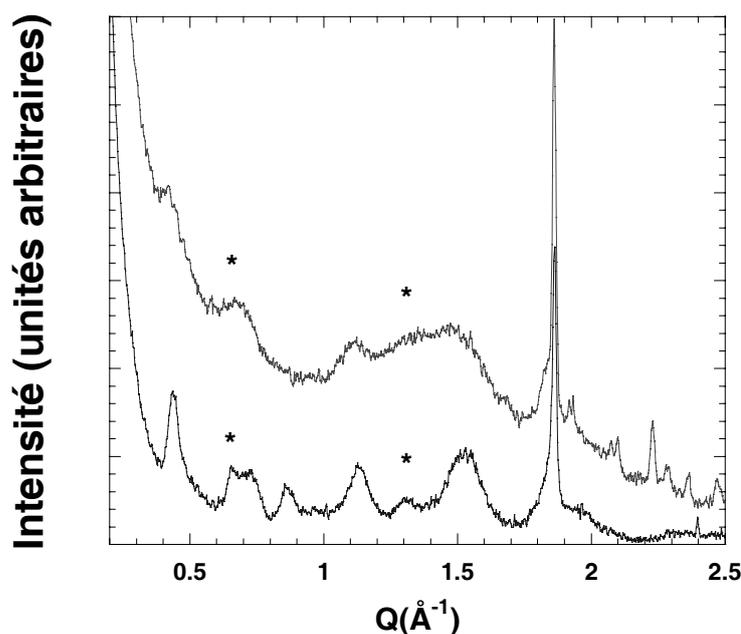


FIG. 2.17: Diffractogrammes expérimentaux de 2 échantillons de peapods. *Haut* : Echantillon préparé à Strasbourg sur la base de nanotubes de carbone de référence commerciale MER, produits par arc électrique. *Bas* : Echantillon préparé à Tokyo [19] sur la base de nanotubes de carbone produits par ablation laser. Les étoiles marquent la position des pics de diffraction relatifs à la périodicité inter- C_{60}

On constate une nette différence entre les profils des 2 diagrammes de diffraction. Les structures de ces 2 échantillons doivent donc présenter des spécificités, qui seront discutées dans la dernière partie de cette section consacrée à la structure des peapods. Un premier examen de la forme générale de ces diffractogrammes indique que le second présente plus de pics de diffraction que le premier. En outre, le premier diffractogramme comporte des pics plus larges, moins bien définis que dans le second.

Afin de clarifier la description du diagramme de diffraction des peapods, nous nous intéressons plus particulièrement au cas de l'échantillon préparé par H. Kataura, dont l'interprétation est facilitée par l'observation de pics de diffraction bien définis. Les caractéristiques de ce diagramme de diffraction sont les suivantes :

- On retrouve les raies de diffraction associées au réseau triangulaire des tubes dans le faisceau, à $Q=0.44 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (10)), $Q=0.72 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (11)), $Q=0.86 \text{ \AA}^{-1}$ (raie(20)), $Q=1.12 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (21)) et $Q=1.52 \text{ \AA}^{-1}$ (raies (22) et (31) non résolues).
- On note que l'intensité de la raie (10) est sensiblement plus faible que dans les faisceaux de SWNT bruts (voir figure 2.8).
- Des raies de diffraction supplémentaires apparaissent : la première est située à $Q=0.64 \text{ \AA}^{-1}$ et présente un côté gauche très pentu (le côté droit n'est pas observable car il est confondu avec la raie (11) des nanotubes) ; la deuxième est située en $Q=1.3 \text{ \AA}^{-1}$ et correspond au deuxième ordre de la première raie. Dans le réseau réel, la distance de périodicité associée à la position de ces raies est de 9.8 \AA . Cette distance correspond avec celle mesurée en MET entre les C_{60} à l'intérieur des nanotubes.

Ces caractéristiques se retrouvent dans le premier diffractogramme, mais sont plus difficilement discernables à cause de la largeur des raies de diffraction. La raie à $Q=0.64 \text{ \AA}^{-1}$ notamment se révèle difficilement observable. On ne peut en effet la séparer de la raie (11) des faisceaux, et l'ensemble des 2 raies forme donc une seule raie relativement large. L'autre caractéristique principale du diagramme de diffraction de ce premier échantillon consiste à une large bosse autour de 1.3 \AA^{-1} qui vient ajouter de l'intensité entre les raies (21) et (22) des faisceaux.

Afin de comprendre la forme de ces diffractogrammes, il est nécessaire de procéder à la modélisation des diagrammes de diffraction. Le modèle utilisé pour cela est décrit dans la partie suivante.

2.4.2 Modélisation du diffractogramme des peapods

Le modèle utilisé pour calculer la réponse des peapods en diffraction dérive de celui qui a été mis au point dans le cas des SWNT vides. Il aboutit donc au calcul de l'équation 2.1.5, avec les hypothèses illustrées sur la figure 2.18, particulières au cas des peapods :

- On applique l'hypothèse consistant à remplacer les atomes de carbone par des surfaces comportant une densité homogène de diffuseurs. Les peapods peuvent ainsi être assimilés à un empilement de petits cylindres-unités représentant les nanotubes, remplis chacun par une sphère de rayon 3.5 \AA représentant un C_{60} . On note comme dans le cas des DWNT que cette hypothèse limite la validité de notre modélisation à des valeurs de Q inférieures à 2.5 \AA^{-1} .
- Chacun de ces peapods comporte 40 cylindres-unités, soit une chaîne de 40 C_{60} dans l'hypothèse d'un taux de remplissage de 100 % (tous les cylindres-unités sont alors peuplés par un C_{60} . La question du taux de remplissage sera détaillée plus loin.
- Les peapods sont organisés en faisceaux dans lesquels ils occupent des positions réparties sur un réseau triangulaire dont le paramètre de maille d_{vdW} est fonction du

rayon r_t des nanotubes ($d_{vdW} = 2^*r_t + 3.2$). Les positions des C_{60} ne présentent pas de corrélation d'un tube à l'autre.

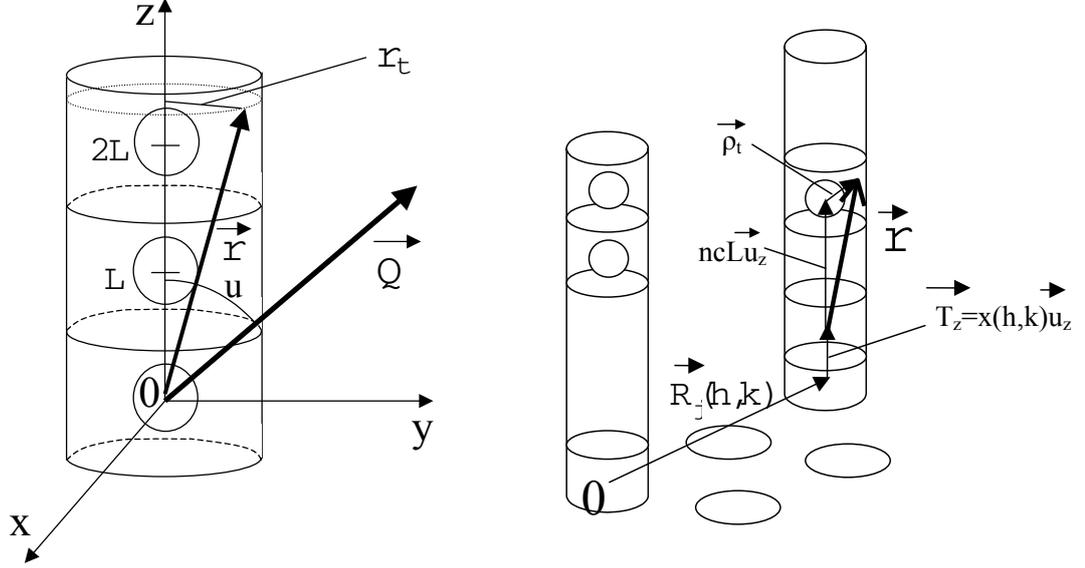


FIG. 2.18: Représentation schématique d'un échantillon de peapods dans le cadre du modèle utilisé pour le calcul des diffractogrammes. *A gauche* : peapod isolé, *à droite* : faisceau de peapods.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au cas simple des peapods isolés. Nous détaillerons d'abord le formalisme mathématique exprimant l'intensité diffractée par ces objets, puis nous nous intéresserons aux effets qu'engendrent des variations de leurs paramètres structuraux sur leur diffractogramme. Dans un deuxième temps, nous considérerons le cas plus complexe de peapods en faisceaux.

2.4.2.1 Peapods isolés

A/ Formalisme et allure générale du diffractogramme

On peut exprimer l'intensité $I_{p.i.}$ diffractée par une poudre de peapods isolés en écrivant l'équation 2.1.5 de la manière suivante :

$$I_{p.i.}(Q) \propto \frac{1}{4\pi Q^2} \int \int |A_t(\vec{Q}) + A_c(\vec{Q})|^2 d^2\vec{Q} \quad (2.4.1)$$

où $A_t(\vec{Q})$ représente l'amplitude diffusée par le tube et $A_c(\vec{Q})$ l'amplitude diffusée par la chaîne de C_{60} . Il est facile de déterminer que :

$$A_t(\vec{Q}) = 2\pi L r_t \sigma_0 b_{e.d.}(Q) J_0(Q r_t \sin(u)) \frac{\sin(Q \frac{L}{2} \cos(u))}{Q \frac{L}{2} \cos(u)} \sum_{nc=0}^{40} e^{iQncL \cos(u)} \quad (2.4.2)$$

et

$$A_c(\vec{Q}) = 4\pi r_{C_{60}}^2 \sigma_0 b_{e.d.}(Q) \frac{\sin(Qr_{C_{60}})}{Qr_{C_{60}}} \sum_{nc=0}^{39} e^{iQncL\cos(u)} \quad (2.4.3)$$

où u , L et r_t sont définis sur la figure 2.18, $r_{C_{60}}$ est le rayon d'un C_{60} , et nc indice les cellules-unités 1-D. Pour simplifier les calculs, on fait l'hypothèse que la densité surfacique d'atomes de carbone σ_0 est la même pour un nanotube que pour un C_{60} . $b_{e.d.}(Q)$ est toujours la longueur de diffusion du carbone (voir partie DWNT).

La partie gauche de la figure 2.19 montre le résultat des calculs de l'intensité diffractée par une poudre de tubes vides (rayon : 6.8 Å, longueur : 380 Å) et une poudre de chaînes de 40 C_{60} espacés de 9.5 Å. Cette dernière valeur a été choisie de manière complètement arbitraire et n'a pas été déduite de résultats expérimentaux.

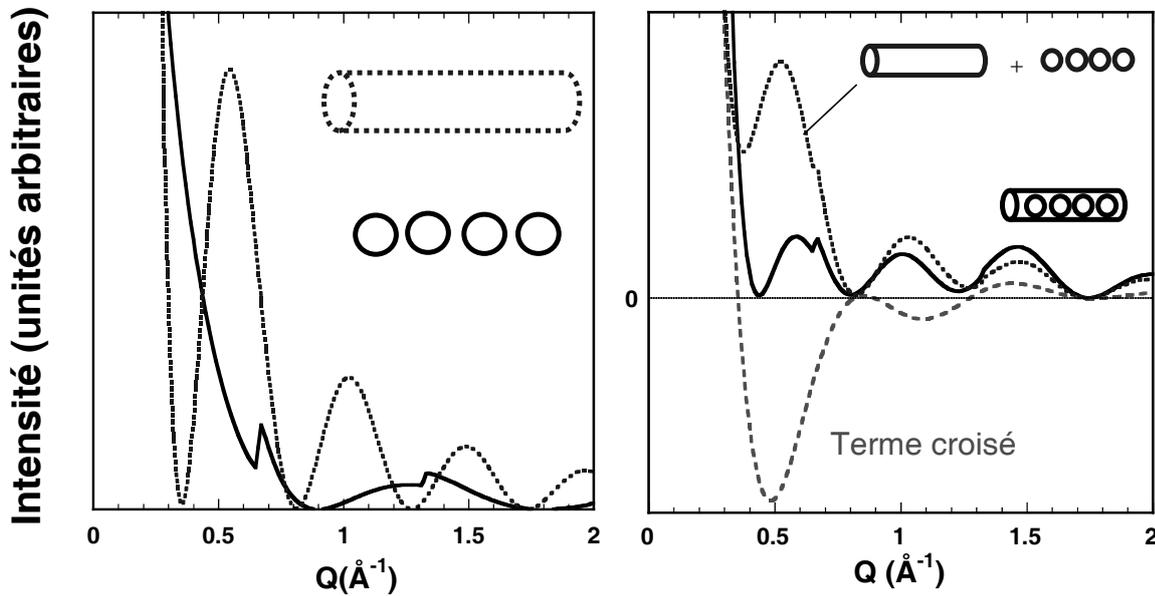


FIG. 2.19: *Partie gauche* : Diffractogrammes calculés d'une poudre de tubes isolés de rayon $r_t=6.8$ Å et de longueur 380 Å (haut) et d'une chaîne de 40 C_{60} (bas). *Partie droite* : Diffractogramme calculé d'une poudre de peapods isolés (trait plein), somme des diffractogrammes d'une poudre de tubes isolés et d'une poudre de chaînes de C_{60} (trait pointillé) et terme d'interférence croisé (trait en tirets).

Le profil de diffraction d'une poudre de nanotubes isolés consiste en des oscillations dont l'amplitude décroît lorsque Q augmente. Ce type de diffractogramme a déjà été commenté dans la partie dédiée aux nanotubes bifeuillets, et correspond à une fonction de Bessel cylindrique d'ordre 0. Le diffractogramme d'une poudre de chaînes de C_{60} consiste en une fonction oscillante de période plus grande que pour les nanotubes, sur laquelle se greffent des pics asymétriques en 0.67 Å⁻¹ et 1.35 Å⁻¹. La fonction oscillante est reliée à une fonction de Bessel sphérique d'ordre 0, et les pics asymétriques correspondent à la

périodicité unidimensionnelle des C_{60} en chaîne.

La partie droite de la figure 2.19 montre une comparaison entre l'intensité diffractée par une poudre de peapods et la somme des intensités diffractées par une poudre de tubes vides et une poudre de chaînes de C_{60} .

Il est primordial de noter que ces 2 profils de diffraction ne se superposent pas. En effet, l'addition (tube+chaîne de C_{60}) dans le cas des peapods ne se fait pas au niveau des intensités, mais au niveau des amplitudes diffractées.

Reprenons le développement de l'équation 2.4.1 exprimant l'intensité $I_{p.i.}(Q)$ diffractée par une poudre de peapods isolés en fonction de Q . Celle-ci peut s'écrire :

$$I_{p.i.}(Q) \propto \int \int |A_t(\vec{Q})|^2 d^2\vec{Q} + \int \int |A_c(\vec{Q})|^2 d^2\vec{Q} + 2 \int \int [Re(A_t(\vec{Q}))Re(A_c(\vec{Q})) + Im(A_t(\vec{Q}))Im(A_c(\vec{Q}))] d^2\vec{Q} \quad (2.4.4)$$

soit :

$$I_{p.i.}(Q) \propto I_t(Q) + I_c(Q) + CI \quad (2.4.5)$$

Lorsque l'on considère l'équation 2.4.5, on constate que l'intensité diffractée par une poudre de peapods isolés diffère effectivement de la somme des intensités diffractées par les tubes d'une part et les chaînes de C_{60} d'autre part d'un terme que nous avons appelé CI . Ce dernier est un terme d'interférences croisées contenant les informations relatives aux corrélations de position des chaînes de C_{60} par rapport aux tubes. En effet, la simple addition des intensités diffractées par les tubes et par les C_{60} revient à perdre toute information sur la position relative de ces 2 objets, à savoir que les chaînes de C_{60} occupent le centre des nanotubes de carbone. Ce terme d'interférences croisées CI est représenté sur la figure 2.19. Ne représentant pas une intensité, il peut être négatif, ce qui transforme le diffractogramme des peapods de manière radicale.

Le résultat le plus important à noter dans le diffractogramme d'une poudre de peapods isolés est la position du premier zéro de l'intensité. Celle-ci passe de $Q=0.38 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas de nanotubes vides à $Q=0.44 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas des peapods. Pour cette position, on peut en effet remarquer sur la figure 2.19 que le terme d'interférences croisées est négatif et compense exactement la somme des intensités du tube et des C_{60} . Cet effet a une conséquence très importante sur le diffractogramme des peapods en faisceaux comme il sera décrit dans la suite de cette partie.

B/ Effets liés à la variation des paramètres structuraux

Afin d'être en mesure de comprendre de manière fine le profil des diffractogrammes expérimentaux d'échantillons de peapods, il est utile de réaliser une étude systématique des modifications observées sur les diagrammes de diffraction lorsque l'on fait varier des

paramètres structuraux tels que le rayon des tubes, la distance inter- C_{60} , le taux de remplissage des tubes et le degré de polymérisation des C_{60} .

a) Variation du rayon des tubes. Comme cela a été illustré plus haut dans la partie dédiée à l'étude structurale des DWNT, la variation du rayon d'un nanotube entraîne dans son diffractogramme un changement de la pseudo-période d'oscillation de la fonction de Bessel cylindrique associée au nanotube. La figure 2.20 montre les diffractogrammes calculés de peapods isolés formés par des nanotubes de 3 rayons différents : 5.42 Å, 6.8 Å et 8.1 Å, la distance inter- C_{60} restant fixée dans les 3 cas à 9.5 Å. Il faut noter ici que le cas du nanotube de rayon 5.42 Å est considéré à des fins uniquement pédagogiques, puisque l'insertion de C_{60} dans un si petit tube n'est a priori pas favorable. Dans un nanotube de rayon 8.1 Å d'autre part, on a choisi de placer la chaîne de C_{60} au milieu du tube pour la cohérence de l'exposé, mais sa forme la plus probable consiste en une chaîne en zigzag ou en hélice puisque le centre du tube n'est pas la localisation la plus favorable du point de vue des interactions de van der Waals.

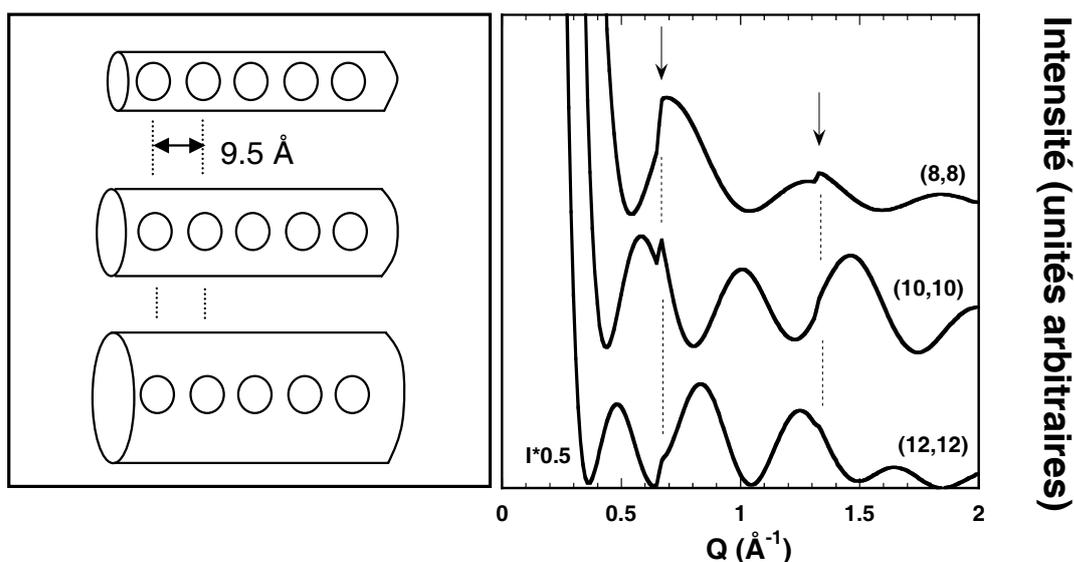


FIG. 2.20: Diffractogrammes calculés de peapods isolés formés de nanotubes de dimensions différentes : (8,8) de rayon 5.42 Å (*haut*), (10,10) de rayon 6.8 Å (*milieu*) et (12,12) de rayon 8.1 Å (*bas*).

On constate effectivement dans cette figure que la période des oscillations diminue lorsque le rayon des tubes augmente. Dans chacun des diffractogrammes, le pic caractéristique de la périodicité des C_{60} est clairement visible à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$. On constate cependant que l'amplitude de ce pic est d'autant plus importante que le diamètre du nanotube hôte est faible. Cet effet peut s'expliquer simplement par le fait que la proportion relative

C_{60} /nanotube est plus importante dans les nanotubes de petit diamètre, ce qui se traduit par l'augmentation relative du signal de diffraction associé au C_{60} .

b) Variation de la distance inter- C_{60} . La distance inter- C_{60} constitue un des paramètres structuraux les plus intéressants à étudier. On a considéré le cas de 3 nanotubes (10,10) remplis par des chaînes de C_{60} espacés respectivement de 8.5 Å, 9.5 Å et 10.5 Å. Les résultats des calculs sont présentés sur la figure 2.21.

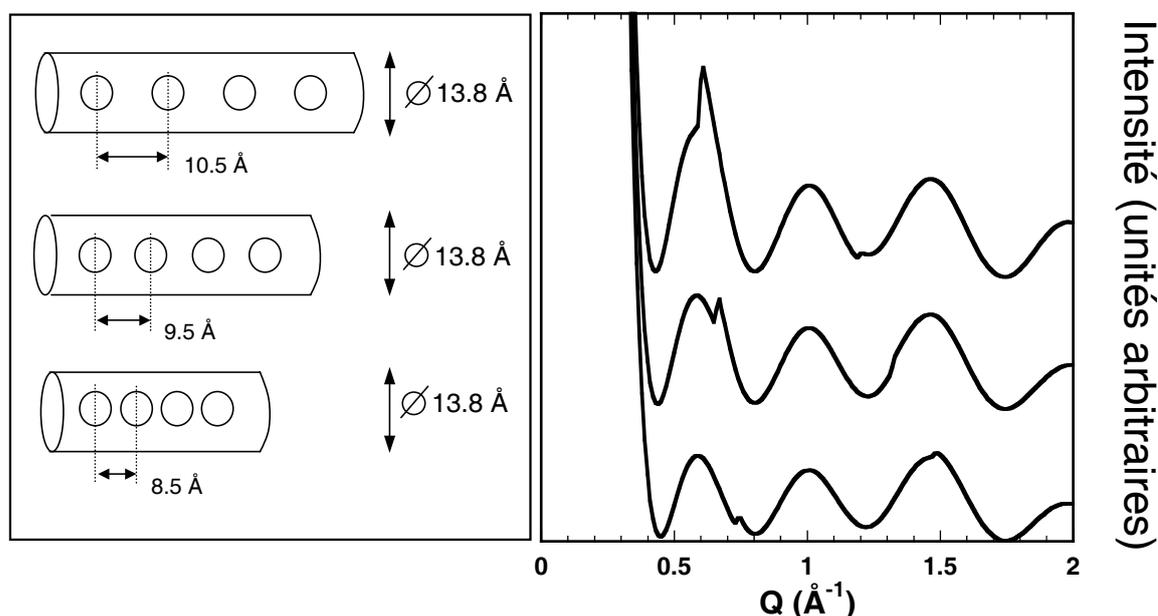


FIG. 2.21: Diffractogrammes calculés de peapods isolés contenant des chaînes de C_{60} espacés de différentes distances : 8.5 Å, 9.5 Å et 10.5 Å. Tous les tubes ont un rayon de 6.8 Å.

On vérifie évidemment que la période des oscillations associées au facteur de forme des nanotubes ne varie pas. La position du pic caractéristique de la périodicité des C_{60} se déplace vers les grandes valeurs de Q lorsque la distance inter- C_{60} diminue, ce qui est tout à fait normal. Par contre l'intensité de ce pic suit une évolution moins évidente. Bien que la proportion relative en C_{60} diminue dans le peapod au fur et à mesure que la distance entre les C_{60} augmente, on observe alors un renforcement de l'intensité du pic inter- C_{60} . Afin de comprendre l'origine de cet effet, il faut rappeler que l'intensité diffractée doit être vue comme le produit du facteur de forme de l'objet qui diffuse par une fonction "dents de scie" avec des pics aux distances inter-réticulaires dans l'échantillon. On a vu dans la figure 2.19 que le facteur de forme du C_{60} présentait son premier zéro à une valeur de Q de 0.9 Å^{-1} ; il s'ensuit que lorsque la position de la raie de Bragg relative à la périodicité des C_{60} se rapproche de cette valeur, l'intensité de celle-ci diminue. Cet effet est très similaire

à celui qui a déjà été décrit pour la raie (10) dans les faisceaux de nanotubes de carbone [63, 28].

c) Remplissage partiel des tubes. Lorsque l'on regarde avec attention les photographies de peapods prises en MET, on peut se rendre compte que certaines zones des échantillons contiennent des tubes qui ne sont pas remplis à saturation. L'étude de l'impact d'un remplissage incomplet des tubes sur le diffractogramme des peapods présente donc beaucoup d'intérêt, particulièrement si l'on souhaite profiter des grands volumes sondés par la diffraction de poudres pour réaliser une caractérisation du taux de remplissage des tubes à une large échelle.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour le remplissage partiel des nanotubes. En effet, on peut d'une part supposer que les C_{60} ont tendance à s'agglomérer en longues chaînes sous l'effet des forces d'attraction inter- C_{60} de type van der Waals, laissant ainsi des portions de tubes complètement vides (hypothèse dite des "longues chaînes"). D'autre part, on peut aussi faire l'hypothèse que les C_{60} se répartissent de manière totalement aléatoire dans les nanotubes qui ne sont pas complètement remplis (hypothèse dite "aléatoire"). Ce modèle est justifié dans le cas de C_{60} faiblement liés.

Nous avons réalisé les calculs des diagrammes de diffraction dans chacune de ces 2 hypothèses. Toutefois, les simulations effectuées dans le cadre de l'hypothèse des longues chaînes utilisent un formalisme particulier, où les tubes sont de longueur infinie, et dont nous n'avons pas encore parlé jusqu'à présent. Nous avons donc choisi pour la clarté de l'exposé de ne présenter que le modèle permettant de calculer les diffractogrammes dans l'hypothèse aléatoire. Bien sûr, le lecteur pourra si il le souhaite obtenir des informations complémentaires sur le premier modèle dans la référence [27]. Nous reporterons dans la suite les résultats obtenus dans le cadre du premier modèle pour comparaison.

Le remplissage partiel aléatoire présente une difficulté dans la programmation ; le recours au tirage d'une variable aléatoire est nécessaire. On a procédé de la manière suivante : on considère toujours que le peapods est constitué par l'empilement d'un nombre fini de cylindres-unités. Le tirage d'un nombre aléatoire pour chaque cylindre-unité définit si celui-ci contient un C_{60} ou non. Si la réponse est "oui" (le cylindre contient un C_{60}), la longueur du cylindre reste de 9.5 Å, ce qui permet de respecter une distance caractéristique entre C_{60} juxtaposés. Par contre, si la réponse est "non" (le cylindre ne contient pas de C_{60}), la longueur de celui-ci est reajustée : on lui donne une longueur aléatoire. Ce changement de la longueur du tube vide permet de s'affranchir de l'effet de corrélation à longue portée de la position des C_{60} qui survient si on laisse fixe la longueur de chacune des cellules-unités (voir figure 2.22).

La figure 2.23 illustre les résultats obtenus dans le cadre de l'hypothèse aléatoire, pour 4 taux de remplissage différents.

On constate que la diminution du taux de remplissage dans ce modèle aléatoire occasionne 2 effets dans le diffractogramme de la poudre de peapods :

- La raie à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ décroît fortement dès que le taux de remplissage est inférieur à 85 %. En conséquence, il devient très rapidement impossible de conclure quant

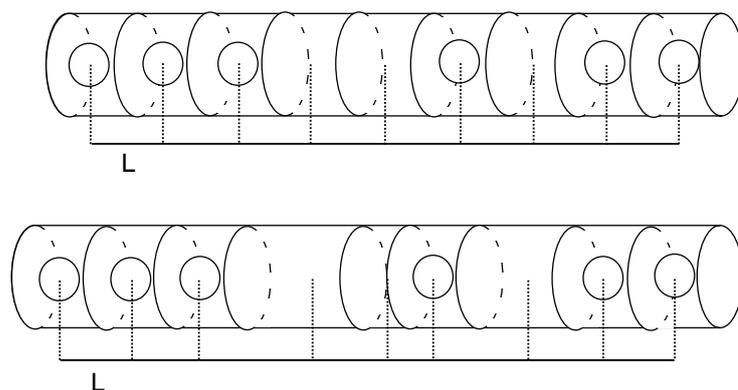


FIG. 2.22: Représentation schématique du modèle utilisé pour simuler un remplissage partiel aléatoire. *En haut* : modèle de remplissage partiel semi-aléatoire conservant des corrélations de positions à longue portée. *En bas* : modèle permettant de s'affranchir des corrélations de positions à longue portée.

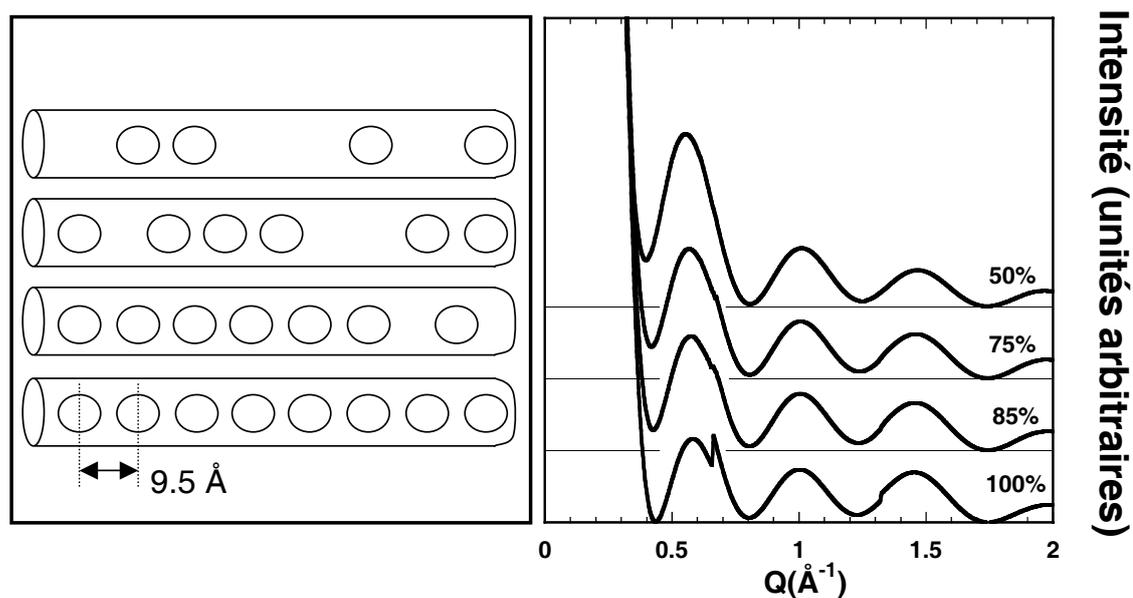


FIG. 2.23: Diffractogrammes calculés de peapods isolés contenant des chaînes de C_{60} avec différents taux de remplissage. Le type de remplissage est aléatoire (voir texte pour les détails), les tubes ont un rayon de 6.8 \AA .

à la présence de chaînes de C_{60} insérées dans les tubes isolés lorsque le taux de remplissage diminue.

- Le premier minimum ne passe plus par zéro lorsque le taux de remplissage diminue.

En effet, le terme croisé introduit précédemment ne compense plus la somme des intensités diffusées par le tube et les C_{60} . Le profil du diffractogramme se rapproche de plus en plus de celui du nanotube vide (position des minimums, amplitudes relatives des oscillations).

Les résultats obtenus dans le cadre de l'hypothèse des longues chaînes diffèrent sensiblement de ceux qui viennent d'être exposés. En effet, la raie caractéristique de la périodicité des C_{60} ne disparaît pas aussi rapidement que dans l'hypothèse aléatoire lorsque le taux de remplissage diminue. Pour un taux de remplissage de 50 %, ce pic reste même encore visible. Cela s'explique par le fait que l'hypothèse des longues chaînes maximise les tailles des domaines de cohérence cristalline pour la périodicité des C_{60} . Ainsi, même à un taux de remplissage de 50 %, les chaînes de C_{60} sont assez longues pour générer un pic à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$.

d) Chaînes de n -mères. La question du type de liaison existant entre les C_{60} à l'intérieur des SWNT est d'un intérêt capital pour les propriétés électroniques des chaînes. Il est donc naturel d'étudier l'influence du type de liaisons entre C_{60} sur le profil du diagramme de diffraction d'une poudre de peapods isolés. Ces liaisons peuvent être soit de type van der Waals (de longueur L), soit de type covalent (de longueur L_b plus courte). Outre les cas extrêmes que représentent la chaîne de monomères (où toutes les liaisons sont de van der Waals) et la chaîne polymère (toutes les liaisons sont covalentes), on peut envisager des chaînes de n -mères (qu'on appellera oligomères) où $n=2, 3, 4, \dots$. Pour simplifier le problème, on ne considèrera pas pour le moment de chaînes contenant plusieurs variétés d'oligomères.

On considère les 3 hypothèses suivantes, pour lesquelles le diagramme de diffraction de poudre est calculé et montré sur la figure 2.24 :

- SWNT inséré par une chaîne de monomères ($n=1$).
- SWNT inséré par une chaîne de dimères ($n=2$).
- SWNT inséré par une chaîne de trimères ($n=3$).

Dans ces exemples de calculs, la distance inter- C_{60} de van der Waals L est arbitrairement fixée à 9.5 \AA , et la distance inter- C_{60} covalente L_b est fixée à 9.2 \AA .

Il est étonnant de constater à quel point les diffractogrammes calculés pour les 3 cas décrits précédemment sont semblables. On s'attend en effet à voir apparaître un pic de diffraction relatif à la distance caractéristique dc des chaînes d'oligomères, soit $dc = L + (n-1)*L_b$. Pour les chaînes de dimère, ce pic serait attendu à $Q=0.336 \text{ \AA}^{-1}$, et pour les chaînes de trimères, à $Q=0.225 \text{ \AA}^{-1}$. Or, ces raies de diffraction n'apparaissent pas à ces valeurs, ou sont d'une intensité tellement faible qu'elles sont complètement masquées par le facteur de forme des tubes. Cette observation peut s'expliquer en considérant l'expression de l'intensité diffractée par une poudre de peapods de n -mères, établie dans l'approximation des tubes de longueur infinie et dont le calcul est reporté en détails dans la référence [27]. Le point important est que l'intensité du pic asymétrique associé à la périodicité des C_{60} est multipliée par $\left(\frac{\sin(k\pi nL_b/(L+(n-1)L_b))}{\sin(k\pi L_b/(L+(n-1)L_b))}\right)^2$, où k est un entier. Ce terme

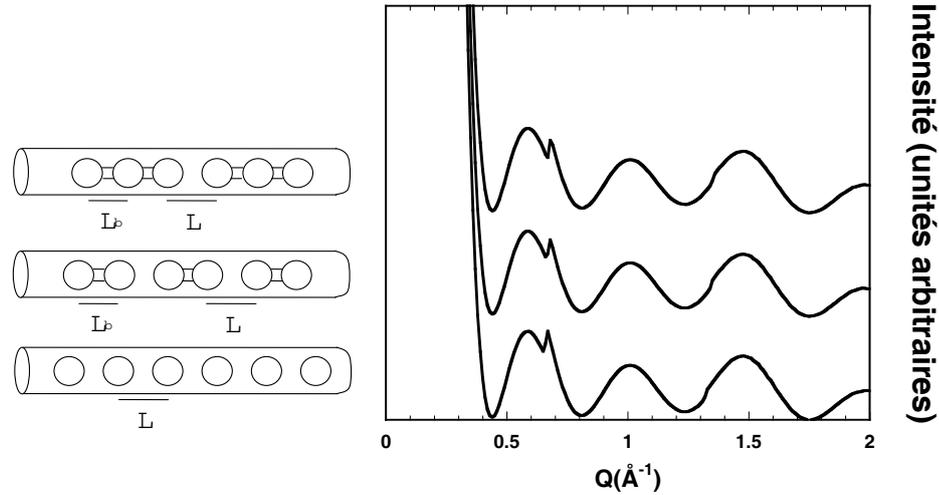


FIG. 2.24: Diffractogrammes calculés pour des peapods isolés insérés par différents types de chaînes de C_{60} : chaînes de monomère, chaînes de dimères et chaînes de trimères.

est quasi nul sauf pour les valeurs de $k=n, 2n, \dots$. Ainsi, dans les chaînes de dimères, le premier pic à 0.336 \AA^{-1} n'apparaît pas, de même que les 2 premiers pics à 0.225 et 0.450 \AA^{-1} dans les chaînes de trimères. Le pic situé autour de $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ est ainsi faiblement déplacé vers les grandes valeurs de Q lorsque n augmente, jusqu'à tendre vers sa valeur limite : $Q=2\pi/9.2=0.682 \text{ \AA}^{-1}$ pour une chaîne intégralement polymère.

Il apparaît donc finalement extrêmement délicat de conclure quant à la nature des interactions entre C_{60} insérés dans les SWNT en utilisant les techniques de diffraction de poudre. Dans le chapitre 3 de ce manuscrit, on verra que les méthodes de spectroscopie vibrationnelle peuvent s'avérer d'un grand secours afin de résoudre ce problème délicat.

2.4.2.2 Peapods en faisceaux

Dans la partie précédente a été explicité le profil de diffraction d'échantillons de peapods isolés. Bien que de nombreuses configurations structurales aient été envisagées, nous avons vu que les diffractogrammes calculés restaient franchement différents des diagrammes de diffraction mesurés expérimentalement.

En fait, nous avons vu dans ces derniers apparaître des pics de diffraction aux mêmes positions que dans les échantillons de SWNT vides. Les peapods se regroupent donc comme les SWNT vides en faisceaux de plusieurs tubes sous l'effet des forces de van der Waals. Il est donc très intéressant de calculer le diagramme de diffraction de faisceaux de peapods afin de se rapprocher au plus près des profils observés expérimentalement.

A/ Formalisme spécifique aux faisceaux de peapods

On considère une poudre composée de faisceaux de peapods, où les nanotubes se répartissent sur un réseau triangulaire semblable à celui décrit dans la partie rappelant les résultats de diffraction des SWNT. Cette disposition est illustrée sur la partie droite de la figure 2.18. On considère dans un premier temps des nanotubes remplis à saturation par des chaînes de monomères placées au centre des tubes.

Au point de vue de la simulation, la difficulté consiste à ne pas se placer dans le cas particulier où la position des C_{60} est corrélée d'un tube à l'autre. Ainsi, les C_{60} ne doivent pas se trouver à la même hauteur dans tous les tubes. En effet, nous souhaitons à ce stade nous placer dans le cas le plus général possible. Un décalage aléatoire de l'origine de la chaîne de C_{60} est donc décidé pour chacun des tubes, ce qui permet de résoudre ce problème.

Considérons l'amplitude diffractée en fonction de \vec{Q} pour un faisceau de peapods. Soit h et k les indices permettant de repérer chacun des tubes dans le réseau triangulaire du faisceau, comme indiqué sur la figure 2.25.

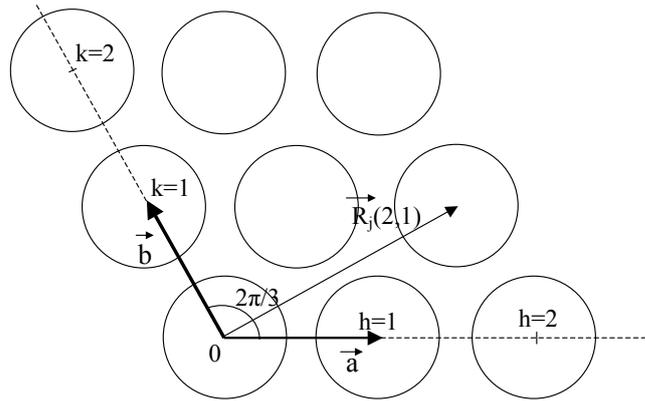


FIG. 2.25: Représentation schématique d'un faisceau parallélépipédique de nanotubes vu de dessus. Le vecteur $\vec{R}_j(2,1)$ repère la position du tube j , ici de coordonnées $(h,k)=(2,1)$.

Comme on l'a vu pour les DWNT, la sommation des réponses des différents tubes doit se faire au niveau des amplitudes de diffraction. On peut donc écrire l'expression de l'amplitude $A_{p.f.}(\vec{Q})$ diffusée par un faisceau de peapods :

$$A_{p.f.}(\vec{Q}) \propto \sigma_C b_{e.d.} \sum_{h,k=0}^{H,K} \sum_{nc=0}^{N_C-1} \left[\int \int_{S_t} e^{i\vec{Q}(ncL\vec{u}_z + \vec{R}(h,k) + \vec{\rho}_t)} dS_t \right. \\ \left. + \int \int_{S_{C_{60}}} e^{i\vec{Q}((ncL+x(h,k))\vec{u}_z + \vec{R}(h,k) + \vec{\rho}_{C_{60}})} dS_{C_{60}} \right] \quad (2.4.6)$$

où (H, K) sont les valeurs maximum de (h, k) , reliées au nombre de tubes dans le faisceau N_t par $N_t = (H+1)(K+1)$. N_C est le nombre de cylindres-unités empilés afin de

former un tube, S_t désigne la surface du tube, et $S_{C_{60}}$ la surface du C_{60} . $x(h, k)$ est la valeur du décalage aléatoire affecté à la position de chaque chaîne de C_{60} , tel que $\vec{T}_z = x(h, k)\vec{u}_z$. Les paramètres $\vec{\rho}_t$, $\vec{\rho}_{C_{60}}$ repèrent tout point du tube et du C_{60} dans une cellule unité, respectivement. Une grande partie de ces paramètres est illustrée sur la partie droite de la figure 2.18.

Le calcul de l'intensité nécessite de prendre le module carré de l'expression 2.4.6, et d'en faire une moyenne de poudre. Cet exercice est rendu délicat par l'introduction de la variable aléatoire permettant de décaler les chaînes de C_{60} dans chacun des tubes. En effet, il n'est alors pas possible de factoriser la sommation sur h et k comme on a coutume de la faire dans le cas des SWNT bruts. Le temps de calcul du diagramme de diffraction s'en trouve sensiblement allongé. Une astuce que nous n'avons pas utilisée consiste à affecter le décalage aléatoire également aux tubes, ce qui rend la factorisation possible et ne change pas grand-chose à la réponse des tubes eux-mêmes.

B/ Diffractogrammes calculés

Dans cette partie, on se propose dans un premier temps de commenter le diagramme de diffraction d'un faisceau "standard" de peapods, et dans un second temps d'étudier les changements qu'induisent les variations de différents paramètres structuraux dans le profil de diffraction .

a) Interprétation du diffractogramme des peapods en faisceaux. On calcule le diagramme de diffraction de poudre d'un échantillon de peapods composé de faisceaux de 12 tubes, remplis à saturation par des chaînes de C_{60} . Les nanotubes considérés ont un rayon de 6.8 \AA , comparable avec les dimensions d'un nanotube (10,10). Sur la figure 2.26 sont tracés les diffractogrammes de la poudre de peapods, et de la poudre des tubes vides correspondants.

La différence la plus frappante entre ces 2 diagrammes de diffraction est incontestablement la quasi-disparition de la raie (10) dans le diffractogramme des peapods. En effet, celle-ci est remplacée par un minimum, encadré par 2 pics de beaucoup plus faible intensité. On note également des changements dans les intensités relatives des autres pics caractéristiques des faisceaux de nanotubes. Enfin, on voit apparaître les pics à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=1.35 \text{ \AA}^{-1}$, caractéristiques de la périodicité des C_{60} en chaîne à l'intérieur des SWNT.

Revenons d'abord sur l'extinction de la raie (10). On a vu dans la partie consacrée à la simulation du diagramme de diffraction des peapods isolés que la position du premier zéro de l'intensité était légèrement décalée de 0.38 \AA^{-1} à 0.44 \AA^{-1} . Or, cette dernière valeur correspond exactement à la position à laquelle est observée la raie (10) des faisceaux de nanotubes. La forme de la raie est donc fortement altérée par la présence d'un zéro de l'intensité aux alentours de sa position. Comme la raie est relativement large, elle n'est pas totalement éteinte, et les ailes de celle-ci restent encore visible. Toutefois, l'intensité

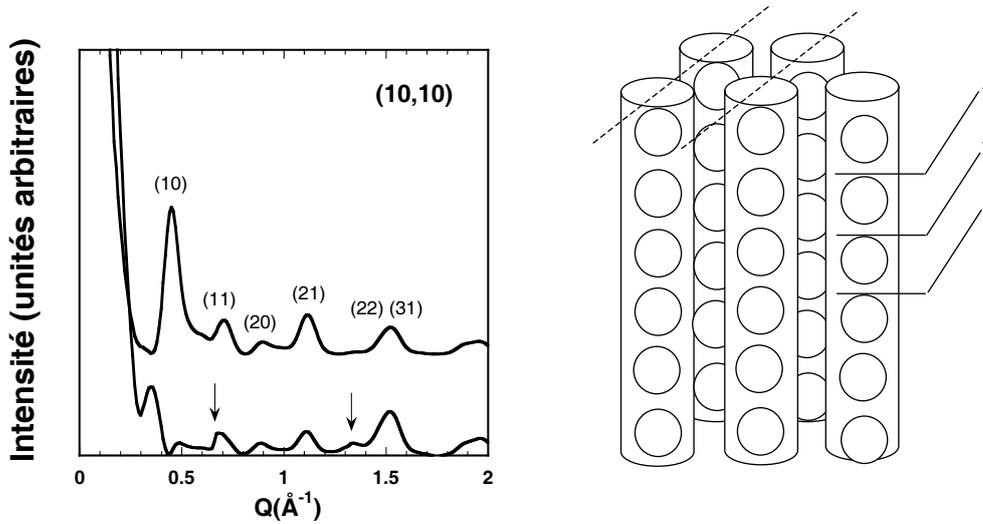


FIG. 2.26: *Partie gauche* : Diffractogrammes calculés pour une poudre de faisceaux de 12 nanotubes (10,10) vides (*haut*), et pour une poudre de faisceaux de 12 peapods de type $C_{60}@ (10,10)$ remplis à saturation (*bas*). Les flèches indiquent la position des raies relatives à la périodicité inter- C_{60} . *Partie droite* : Schéma illustrant la structure de l'échantillon de peapods calculés. Les traits en tirets représentent les plans (10) dans les faisceaux, et les plans en traits pleins illustrent l'image des chaînes de C_{60} dans le réseau réciproque.

globale de la raie est dramatiquement réduite. On peut noter que l'altération de la raie (10) des faisceaux a déjà été observée dans d'autres composés d'intercalation des nanotubes de carbone, par des molécules de gaz [60, 64] ou de l'iode [62].

En ce qui concerne le changement des amplitudes relatives des raies associées au réseau des tubes dans le faisceau, le même type d'argument peut être invoqué. Suivant l'intensité du facteur de forme du tube rempli à la position de la raie de Bragg, celle-ci voit son intensité changer.

Enfin, les raies caractéristiques de la périodicité 1-D des C_{60} apparaissent dans le diffractogramme des faisceaux de peapods. On note que la première à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ est très proche de la raie (11) des faisceaux. Par contre la deuxième à $Q=1.35 \text{ \AA}^{-1}$ est clairement visible, ce qui était moins le cas dans les diffractogrammes des peapods isolés.

b) Variation du rayon des tubes. La figure 2.27 montre les diffractogrammes calculés de poudres de faisceaux de peapods à base de nanotubes (8,8) et (12,12), et propose une comparaison avec les nanotubes vides correspondants.

L'insertion des C_{60} dans les tubes entraîne des conséquences différentes sur le diagramme de diffraction suivant les dimensions des tubes considérés. Dans le cas des tubes (8,8), on constate que la raie (10) semble plus déplacée qu'éteinte. Dans le cas des tubes (12,12) par contre, l'extinction est beaucoup plus spectaculaire.

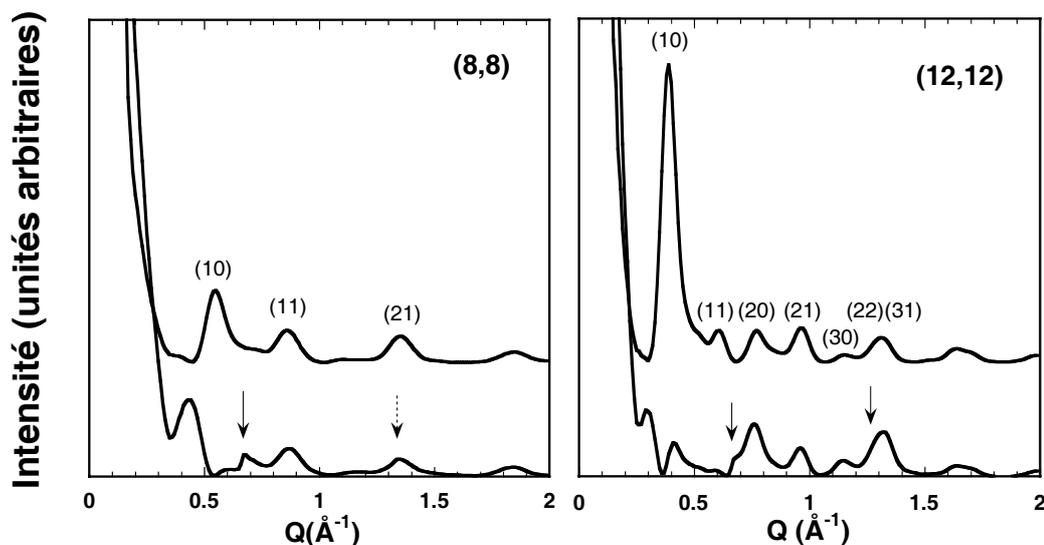


FIG. 2.27: *Partie gauche* : Diffractogrammes calculés pour une poudre de faisceaux de 12 nanotubes (8,8) vides (*haut*), et pour une poudre de faisceaux de 12 peapods de type $C_{60}@$ (8,8) remplis à saturation (*bas*). Les flèches indiquent la position des raies relatives à la périodicité inter- C_{60} . *Partie droite* : Même chose avec des nanotubes (12,12).

Les tubes (8,8) étant beaucoup plus petits que les (12,12), il est normal que les raies de diffraction associées à leurs faisceaux soient plus larges (voir la partie consacrée à la structure des tubes vides). Comme les raies sont larges, il y a plus de chances pour que les zéros du facteur de forme du tube altèrent la position et l'intensité des raies de Bragg. On peut voir clairement dans le diagramme de diffraction des tubes vides un zéro en $Q=0.45 \text{ \AA}^{-1}$ qui éteint la partie aux petits angles de la raie (10). Après remplissage par les C_{60} , on peut observer que ce zéro a été déplacé à 0.55 \AA^{-1} , ce qui entraîne à présent l'extinction de la partie grands angles de la raie (11). En fait, la raie (10) est trop large pour être totalement éteinte dans ce cas précis, et comme les valeurs des zéros des facteurs de forme ne coïncident pas exactement avec la position du pic (10), on observe un décalage de la position de la (10), qui est en fait une manifestation d'une extinction partielle de la raie. Dans le cas des tubes (12,12), la raie (10) est beaucoup plus fine. De plus, la position du zéro du facteur de forme des tubes après insertion des C_{60} coïncide exactement avec la position de la raie de Bragg. Il s'ensuit une extinction très "propre" de la raie (10) dans ce cas précis.

En conclusion de cette partie, il est très intéressant de noter que le remplissage des tubes par les C_{60} occasionne un changement dans la position de la raie (10) alors que le paramètre de maille des tubes dans le faisceau n'est en rien modifié. En conséquence, il faut garder en tête qu'une éventuelle détermination de la distance inter-tube dans un faisceau par la seule considération de la position de la raie (10) peut s'avérer très dangereuse. Afin d'obtenir une caractérisation pertinente d'un échantillon de peapods, la modélisation de l'ensemble du diffractogramme est nécessaire.

c) **Remplissage partiel des tubes.** Comme dans le cas des peapods isolés qui a été traité plus haut, on peut s'intéresser au remplissage incomplet des nanotubes par les C_{60} . On peut imaginer ici plusieurs types de remplissage incomplet des tubes à l'échelle du faisceau. Nous allons considérer 4 d'entre eux :

- i) remplissage totalement aléatoire avec le même taux dans chaque tube.
- ii) remplissage de type "longues chaînes" et "homogène", avec le même taux dans chaque tube.
- iii) remplissage de type de type "longues chaînes" et "inhomogène", où le taux est fixé à l'échelle du faisceau. Dans ce cas est donc autorisée une variation du taux de remplissage d'un tube à l'autre, sous réserve que le taux de remplissage global du faisceau soit bien déterminé.
- iv) mélange de faisceaux totalement remplis et totalement vides, le taux de remplissage étant fixé par le rapport des 2 populations.

Des représentations schématiques illustrant chacun des cas précédents sont données en insert sur la figure 2.28. Pour chacun des 4 types de remplissage considérés, on montre un diffractogramme calculé pour 2 taux : 50 % et 85 %.

On constate que pour toutes les configurations étudiées, la raie (10) des faisceaux est encore quasiment éteinte pour un taux de remplissage de 85 %. On avait remarqué dans la partie consacrée aux peapods isolés partiellement remplis qu'en dessous d'un taux de remplissage aléatoire de 85%, il était difficile de mettre en évidence la présence de C_{60} . L'extinction de la raie (10) dans le cas de faisceaux de peapods permet donc de contrôler la présence de C_{60} à l'intérieur des tubes plus facilement que dans le cas des peapods isolés. Pour un taux de remplissage de 50% par contre, on peut voir que la raie (10) réapparaît clairement. A ce stade, il est intéressant de regarder pour chacun des modes de remplissage comment le profil de diffraction évolue avec le taux de remplissage.

Dans le cas i) d'un remplissage totalement aléatoire, on peut d'abord constater que la raie à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$, caractéristique de la périodicité des C_{60} , est beaucoup moins marquée que dans les autres modes de remplissage, et ce pour tous les taux d'insertion. L'explication en a déjà été donnée dans la partie précédente : la répartition aléatoire est la moins favorable à l'existence de chaînes de grande longueur. Ainsi les cas ii), iii) et iv) sont à peu près équivalents en ce qui concerne ce critère, et les pics asymétriques à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ et 1.35 \AA^{-1} se distinguent beaucoup plus nettement que dans le cas i).

L'observation de la gamme de valeurs de Q inférieures à $\simeq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ s'avère également intéressante. On constate en effet dans le cas i) que le premier minimum de l'intensité à $Q \simeq 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ne passe par 0 pour aucun des taux de remplissage considérés, au contraire des diffractogrammes relatifs au cas ii). Les diffractogrammes calculés dans le cadre de l'hypothèse iii) présentent un profil intermédiaire entre les cas i) et ii). Ces observations trouvent leur explication en terme de désordre. En effet, la diminution de la pente de l'intensité en fonction de Q qui occasionne l'augmentation de l'intensité du premier minimum est due à l'apparition d'une diffusion diffuse reliée au désordre dans l'échantillon[65]. Or, les configurations ii), iii) et i) présentent bien un désordre structural croissant. Le cas iv) est marginal par rapport aux 3 cas précédents. En effet, l'intensité provient ici

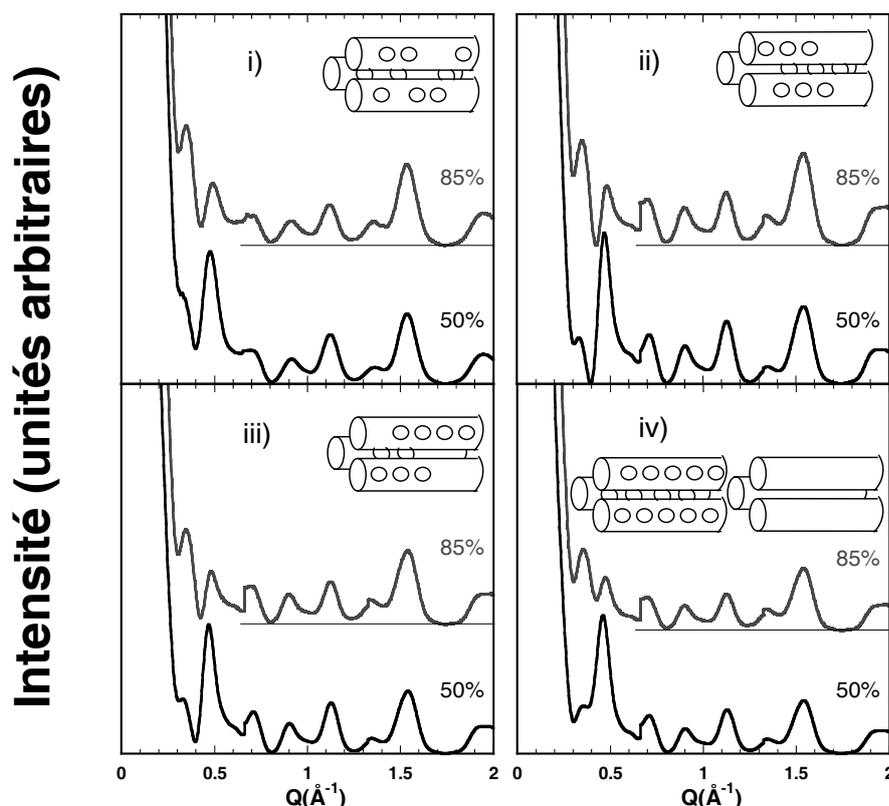


FIG. 2.28: Diffractogrammes calculés pour des poudres de peapods en faisceaux de 12 nanotubes, de rayon 6.8 \AA , avec des taux de remplissage de 50% et 85%. Les hypothèses considérées pour le remplissage partiel sont : *i*) remplissage aléatoire, *ii*) remplissage en longues chaînes, homogène, *iii*) remplissage en longues chaînes, inhomogène, et *iv*) mélange de faisceaux vides et pleins. Pour chacun des cas, les schémas en encart illustrent la structure des objets considérés.

de la somme de 2 intensités, reliées à 2 objets décorrélés spatialement : les faisceaux de nanotubes vides et les faisceaux de peapods pleins.

L'effet provoqué par la présence de C_{60} adsorbé le long des rainures externes des faisceaux sur les diffractogrammes a aussi été considéré dans le cadre de cette thèse. Nous invitons le lecteur à considérer la référence [27] pour plus de précisions à ce sujet. Il y trouvera en outre une étude systématique du rapport de certaines raies du diffractogramme visant à définir un critère efficace et simple d'emploi visant à estimer le taux de remplissage d'un échantillon inconnu.

Il résulte de cette étude que l'estimation du taux de remplissage d'échantillons de peapods est un exercice délicat, qui ne peut pas être limité à la mesure de l'intensité de la raie (10). En effet, suivant le mode de remplissage des tubes, il est clair que le rapport de l'intensité de la raie (10) sur l'intensité d'une autre raie relative aux faisceaux de nanotubes peut

présenter une variation considérable.

Dans la partie suivante, les diffractogrammes expérimentaux de 2 échantillons de peapods sont étudiés et caractérisés à l'aide du modèle que nous avons présenté dans les pages précédentes.

2.4.3 Comparaisons entre diagrammes de diffraction mesurés et calculés

Les échantillons considérés dans cette partie sont issus de 2 synthèses différentes. Ils ont été présentés dans le premier paragraphe de cette partie. Sur la figure 2.29 sont reportés les diffractogrammes expérimentaux mesurés sur ces poudres, ainsi que le résultat d'un calcul dont les paramètres structuraux ont été optimisés de manière à donner le meilleur accord possible.

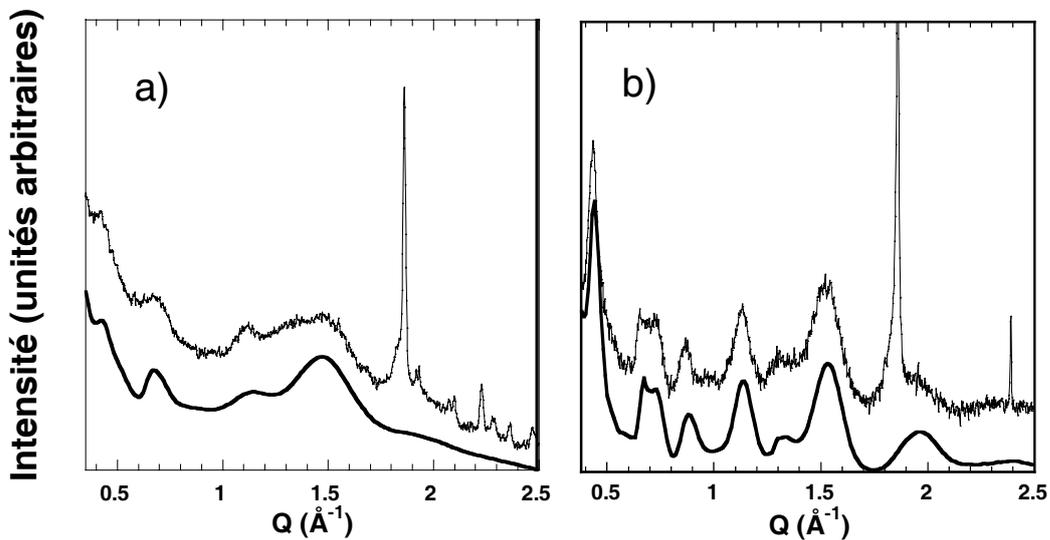


FIG. 2.29: *a)* Diffractogramme expérimental de l'échantillon de peapods fabriqué à Strasbourg (haut), ainsi qu'un calcul de l'intensité diffractée (bas). *b)* Idem pour l'échantillon de peapods fabriqué à Tokyo. Voir le texte pour le détail des paramètres utilisés lors des calculs.

La différence de profil entre ces 2 diffractogrammes a déjà été évoquée plus haut. Aux bosses larges du premier s'opposent les pics mieux définis du second. Cette différence d'aspect général indique clairement une forte différence de morphologie entre ces 2 échantillons. Si le deuxième semble présenter un ordre relativement important sur des distances de cohérence élevées, cela ne semble pas être le cas pour le premier qui paraît beaucoup plus désordonné.

La simulation des diagrammes de diffraction nous permet de quantifier ces observations.

Considérons d’abord l’échantillon *a*). On peut constater que même après un ajustement rigoureux des paramètres du modèle, on n’obtient pas un accord parfait entre les diffractogrammes calculé et mesuré. La meilleure simulation est issue d’un calcul impliquant de petits faisceaux (6 tubes) dont les tubes présentent une distribution de rayon centrée autour de 6.8 Å avec une FWHM de 1.5 Å. Ceux-ci sont remplis à saturation de chaînes de C₆₀ présentant une distribution de distances inter-C₆₀ s’échelonnant de 9 à 10 Å. En outre, les rainures des faisceaux sont décorées par des chaînes externes de C₆₀.

L’emploi d’une distribution de distances inter-C₆₀ mérite un point d’explications. La quasi disparition de la raie (10) dans le diffractogramme de l’échantillon *a*) est un indice clair en faveur d’un taux de remplissage élevé des nanotubes. Pourtant, nous avons vu dans le paragraphe précédent qu’un fort taux de remplissage devait s’accompagner de l’apparition des raies inter-C₆₀ asymétriques à $Q=0.67 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q=1.35 \text{ \AA}^{-1}$. De toute évidence, ces raies sont difficilement observables dans le diffractogramme expérimental. Nous avons donc introduit l’hypothèse d’une distribution de longueurs inter-C₆₀, qui se justifie dans le cas où les tubes seraient remplis d’un mélange désordonné de chaînes de monomères, dimères, *n*-mères...

Un éventuel remplissage des tubes par d’autres molécules que les C₆₀ ne doit pas être écarté non plus : en effet, des résidus du traitement acide subi par les tubes lors de la purification pourraient se trouver à l’intérieur de ceux-ci et perturber la périodicité des C₆₀, entraînant l’élargissement de la raie à 0.67 \AA^{-1} et participant à l’extinction de la raie (10). Toutefois, l’allure générale du diffractogramme (minimum large à $Q \simeq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ et large bosse entre 1.1 et 1.7 \AA^{-1}) rappelle le facteur de forme du C₆₀ (voir figure 2.19), ce qui témoigne en la faveur d’une quantité élevée de C₆₀ dans l’échantillon.

Le profil de diffraction de l’échantillon *b*) diffère nettement du précédent. Le calcul du diffractogramme permet en outre de se rapprocher assez fidèlement du profil expérimental, comme on peut le constater sur la partie droite de la figure 2.29. Les paramètres utilisés pour réaliser ce calcul sont les suivants : on utilise un modèle de type iv), mélange de tubes remplis à saturation de C₆₀ et de tubes vides. Le taux de remplissage estimé est de l’ordre de 75 %. Les nanotubes présentent une distribution de rayon très étroite, centrée autour de 6.76 Å, et la distance inter-C₆₀ est fixée à 9.8 Å.

Le bon accord entre les diffractogrammes calculé et mesuré prouve que la caractérisation de l’échantillon est pertinente. Les peapods synthétisés par H. Kataura ont une structure qui se rapproche donc fortement de celle qui a été envisagée pour construire le modèle de diffraction.

2.4.4 Conclusions sur la structure des peapods

Au cours de cette partie dédiée à l’étude du diagramme de diffraction des peapods, un certain nombre de spécificités ont pu être mises en lumière par une approche systématique de la simulation des diffractogrammes.

Ainsi, l’observation de l’intensité diffusée par des poudres de peapods isolés d’abord, puis de peapods en faisceaux, a permis d’expliquer l’origine de l’extinction de la raie (10) ou de son déplacement apparent. Il a été montré que, à l’instar d’autres composés d’inser-

tion des nanotubes de carbone, il n'était pas possible de déduire directement le paramètre de maille des tubes dans les faisceaux par la seule mesure de la position de la raie (10). La simulation du diffractogramme sur la totalité d'une gamme de valeurs de Q s'étendant jusqu'à 2 \AA^{-1} est en effet nécessaire pour caractériser un échantillon de manière pertinente.

D'autre part, la forme de la raie caractéristique de la périodicité des C_{60} revêt une importance capitale dans la détermination du mode de remplissage des nanotubes de carbone. L'observation de ce paramètre permet d'obtenir des informations sur la longueur des chaînes de C_{60} à l'intérieur des tubes, ainsi que sur le désordre éventuel dans ces chaînes.

Enfin, l'étude de 2 diffractogrammes expérimentaux d'origine différente a permis d'illustrer l'apport des techniques de simulations décrites dans cette partie afin de caractériser le résultat de synthèses d'échantillons de peapods.

Il est à noter que ce travail a servi de base à d'autres études utilisant la diffraction sur les peapods. En effet, les effets d'orientation dans ces matériaux génèrent des réponses particulières qui sont décrites dans un autre travail [66]. Les effets d'orientation sur les diffractogrammes y sont décrits de manière théorique, mais peuvent servir de support à l'étude de composés pastillés ou fibreux.

D'autre part, une étude des peapods sous haute pression et haute température a été récemment entreprise, et la diffraction constitue un outil puissant pour sonder les modifications induites par les conditions extrêmes appliquées à l'échantillon. La présence de longs polymères de C_{60} a d'ores et déjà été identifiée au terme du traitement en pression/température, ainsi qu'une orientation unidimensionnelle des peapods à l'échelle macroscopique.

2.5 Structure des composés ternaires

L'étude de la structure des composés ternaires a été commencée avant le début de ce travail de thèse. En effet, une des fortes thématiques du laboratoire concerne l'étude structurale et vibrationnelle de tous les composés d'insertion des nanotubes de carbone. Dans le cadre de la thèse de N. Bendiab [29] ont ainsi été reportés un grand nombre de résultats relatifs à la détermination de la structure d'échantillons de SWNT insérés par des éléments accepteurs d'électrons (iode) et donneurs d'électrons (alcalins). La diffraction de poudre s'est avérée un outil puissant afin de résoudre la structure de ces composés d'insertion, notamment grâce à la comparaison de données de diffraction des rayons X et des neutrons. Les longueurs de diffusion variant pour un même élément d'un rayonnement à l'autre, les diffractogrammes obtenus en utilisant chacune des techniques permet de mettre en perspective des données complémentaires nécessaires à la compréhension de la structure des composés.

Ces études antérieures, notamment sur le dopage des SWNT par l'iode et par le rubidium, ont permis des avancées significatives dans la compréhension de l'évolution des

diagrammes de diffraction en fonction du taux d'insertion. En particulier, les raies de diffraction liées à la structure des tubes à l'intérieur des faisceaux subissent des extinctions partielles qui conduisent à une perte importante d'intensité et/ou un déplacement sensible de la position des raies, sans que les distances caractéristiques ne soient modifiées dans l'échantillon.

Comme nous allons le voir dans la partie suivante, le diagramme de diffraction des composés ternaires présente un profil très différent de celui observé dans les autres composés d'insertion des nanotubes de carbone. S'ils n'ont pas permis de conclure sur la structure de ces composés, les travaux effectués sur ce sujet ont néanmoins apporté un éclaircissement très appréciable sur leur composition et sur leurs propriétés dynamiques. Nous nous appuyerons évidemment sur ces résultats dans le cadre de cette étude.

2.5.1 Diffractogrammes neutrons expérimentaux des composés ternaires

La figure 2.30 compare les diffractogrammes neutrons d'un échantillon de SWNT bruts et d'un échantillon de composés ternaires de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$.

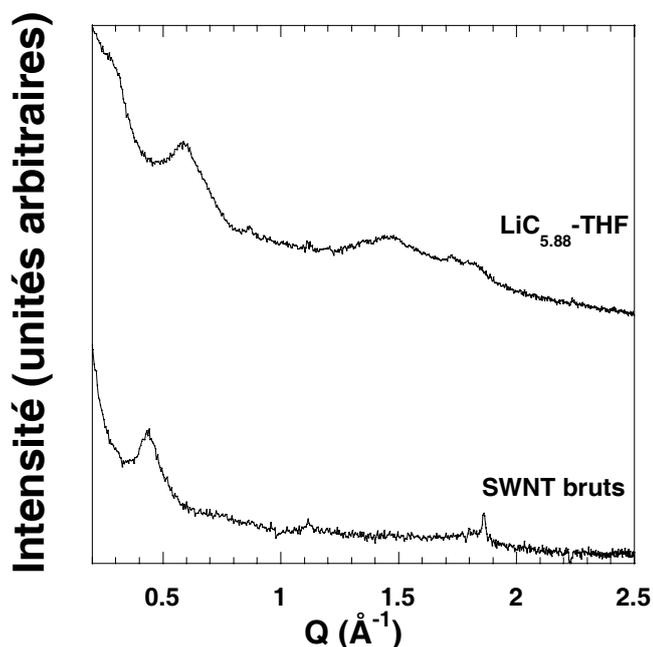


FIG. 2.30: Diffractogramme neutron expérimental d'un échantillon référence de SWNT bruts (*en bas*) et d'un composé ternaire de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$, synthétisé en utilisant un solvant à base de THF (*en haut*).

De manière générale dans chacun des diffractogrammes qui seront présentés dans cette partie, toute normalisation de l'intensité est rendue extrêmement délicate par le fait que les

quantités d'échantillons mises dans les faisceaux neutrons sont a priori inconnues. Lorsque les échantillons contiennent des restes des nanoparticules de catalyseur (Ni, Co, ...), il est possible de réaliser une normalisation par rapport à l'intensité des pics reliés à la structure de celles-ci. Ces pics n'étant pas clairement identifiés dans le cas présenté ici, on ne tirera pas de conclusion sur les intensités relatives des raies de diffraction, et on se limitera à décrire la position de celles-ci et l'allure générale des diffractogrammes.

Lors de l'expérience de diffraction des neutrons réalisée au Laboratoire Léon Brillouin sur le spectromètre G6-1, un fond incohérent de forte intensité a été enregistré sur l'échantillon de composés ternaires. Cette intensité incohérente signale la présence d'hydrogène dans la poudre étudiée. Comme on l'a vu dans la partie introductive dédiée à la synthèse de ces échantillons, les réactifs n'ont jamais été exposés à l'eau, ni à l'air, ce qui exclut une éventuelle adsorption de molécules de H₂O dans les nanotubes de carbone. La seule source d'hydrogène avec laquelle l'échantillon entre en contact au cours de la phase de synthèse est le THF utilisé comme solvant. On déduit donc du fond incohérent observé en diffraction qu'en plus des ions lithium, du THF s'insère dans les faisceaux de nanotubes.

Si l'on compare la forme du diffractogramme du composé ternaires à celle de la poudre de SWNT bruts, on relève une différence importante dans le domaine des petites valeurs de Q . En effet, la raie (10) du réseau triangulaire des tubes dans les faisceaux, située à $Q=0.44 \text{ \AA}^{-1}$ dans le diagramme de diffraction de l'échantillon de SWNT bruts a disparu dans celui du composé ternaire. On observe désormais un minimum à la place de ce pic, entouré par 2 raies relativement larges en 0.3 et 0.6 \AA^{-1} .

Ce profil diffère sensiblement de celui des diagrammes de diffraction usuellement enregistrés sur les échantillons de SWNT insérés. En effet, bien qu'il ait été montré que l'insertion d'alcalins sous phase vapeur conduisait à un léger déplacement de la raie (10) vers les petites valeurs de Q , un tel changement dans le profil de diffraction n'a jamais été observé auparavant.

L'étrangeté du diffractogramme mesuré, ainsi que la présence d'hydrogène en quantité importante dans l'échantillon nous a fait suspecter que la réponse enregistrée en diffraction n'était pas uniquement due aux interférences cohérentes liées à la structure de l'échantillon, mais contenait aussi un facteur de structure élastique incohérent lié au THF présent dans l'échantillon. Cette contribution n'étant jamais prise en compte dans nos modèles de simulation, on ne serait alors jamais capable de reproduire le diagramme de diffraction expérimental grâce aux calculs.

Afin de s'affranchir de l'éventuelle contribution de ce facteur de structure élastique incohérent, deux solutions sont envisageables :

1. Changer la nature du rayonnement utilisé. Les rayons X conviendraient parfaitement, mais nous n'avons pas eu l'occasion de réaliser de mesure fiable avec les échantillons étudiés. En effet, un conditionnement de l'échantillon dans un capillaire en verre en boîte à gants est indispensable à cause de la sensibilité de l'échantillon à l'air. Le problème est que la colle utilisée pour assurer l'étanchéité à l'air ne résiste pas au THF, ce qui a eu pour conséquence de détruire les échantillons ternaires destinés à être étudiés en diffraction des rayons X.

- Procéder à la deutération des composés ternaires. En pratique, on suit exactement le même mode opératoire que celui décrit dans la partie dédiée à la synthèse des échantillons ternaires, sauf que les molécules de THF sont remplacées par des molécules deutérées (que nous appellerons par la suite TDF).

Le diagramme de diffraction du composé deutéré de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$ est présenté sur la figure 2.31. On peut constater que son profil est encore différent de celui de l'échantillon brut et de celui du composé ternaire hydrogéné.

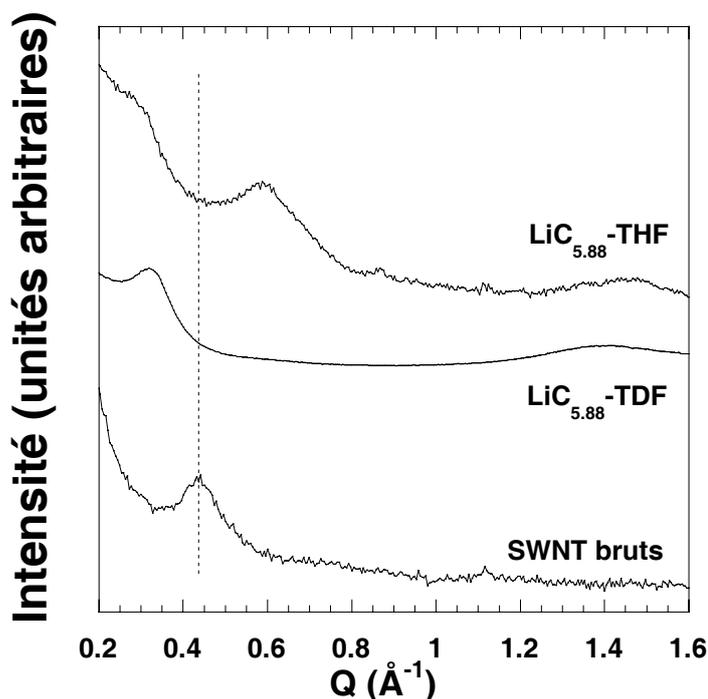


FIG. 2.31: Diffractogramme neutron expérimental d'un échantillon référence de SWNT bruts (*en bas*) et d'un composé ternaire de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$, synthétisé en utilisant un solvant à base de THF (*en haut*), et d'un échantillon de ternaires deutérés de même stoechiométrie (*au milieu*). Le trait en tirets repère la position de la raie (10) des faisceaux dans l'échantillon de SWNT bruts.

On n'observe plus ici qu'une seule raie de diffraction située à environ 0.3 \AA^{-1} . La différence de profil entre les diffractogrammes de l'échantillon hydrogéné et de l'échantillon deutéré peut paraître surprenante compte tenu du fait que la deutération des molécules de THF ne doit en principe pas du tout influencer sur la chimie de la réaction de synthèse des composés ternaires. Ainsi, la structure du composé ternaire deutéré doit être en toute rigueur identique à celle de l'échantillon hydrogéné.

A ce stade, on peut redouter que la réponse de l'échantillon hydrogéné soit effectivement partiellement composée d'un facteur de structure élastique incohérent venant de mouvements des molécules de THF. Nous considérerons donc dans un premier temps le

diagramme de diffraction du composé ternaire deutéré afin de s'affranchir de cette contribution supplémentaire.

2.5.2 Modélisation des diffractogrammes expérimentaux

Afin d'interpréter l'origine des raies observées dans le diagramme de diffraction des composés ternaires, il est nécessaire de procéder à des simulations. Il nous a semblé préférable de commencer par simuler le diagramme de diffraction de l'échantillon deutéré, car celui-ci est constitué de diffuseurs pouvant être considérés comme purement cohérents.

2.5.2.1 Calculs préliminaires

Dans un premier temps, nous avons tenté de reproduire le profil du diagramme de diffraction en utilisant un modèle dans lequel le paramètre de maille des tubes dans les faisceaux ne subit aucune dilatation. En effet, l'étude d'autres composés d'insertion des nanotubes de carbone nous a montré que la raie (10) des nanotubes pouvait se déplacer vers les petites valeurs de Q sous l'effet d'un phénomène d'extinction partielle, sans que le paramètre de maille ne soit modifié.

Nous avons considéré les cas dans lesquels les molécules insérées se répartissent à la surface des faisceaux (modèle dit de "la fleur") et à l'intérieur des nanotubes. En effet, toute insertion dans les sites interstitiels ou entre 2 tubes entraînerait fatalement un écartement des tubes les uns par rapport aux autres.

Les diffractogrammes calculés pour les configurations en fleur et à l'intérieur des nanotubes sont présentés sur la figure 2.32. Concernant l'hypothèse de la fleur (adsorption en surface des faisceaux), on considère une densité surfacique homogène de diffuseurs à laquelle on associe une longueur de diffusion moyenne. En pratique, on choisit a priori une proportion de 2 TDF pour un ion Li^+ (en accord avec les résultats de diffusion inélastique des neutrons exposés dans la thèse de N. Bendiab [29]), et on somme les longueurs de diffusion cohérentes de chacun des atomes constituant ces molécules. Une estimation de la surface occupée par ce complexe moléculaire permet d'estimer une valeur pour la densité surfacique utilisée dans ce calcul. Bien sûr, réduire la couche de $\text{Li}(\text{TDF})_2$ adsorbée autour des faisceaux de tubes à une surface constitue une approximation importante. Nous avons donc vérifié la validité de ce calcul en assimilant cette couche à un volume homogène, et les résultats obtenus n'ont pas présenté de différence importante par rapport au cas surfacique.

Afin de simuler le cas des tubes remplis, on considère à présent des densités volumiques homogènes de diffuseurs. Pratiquement, on estime le volume occupé par un ion lithium solvate par 2 molécules de TDF, et on y associe la somme des longueurs de diffusion cohérente de ses constituants.

Dans l'échantillon brut, la raie (10) est située en $Q \simeq 0.44 \text{ \AA}^{-1}$. Lorsque l'on considère

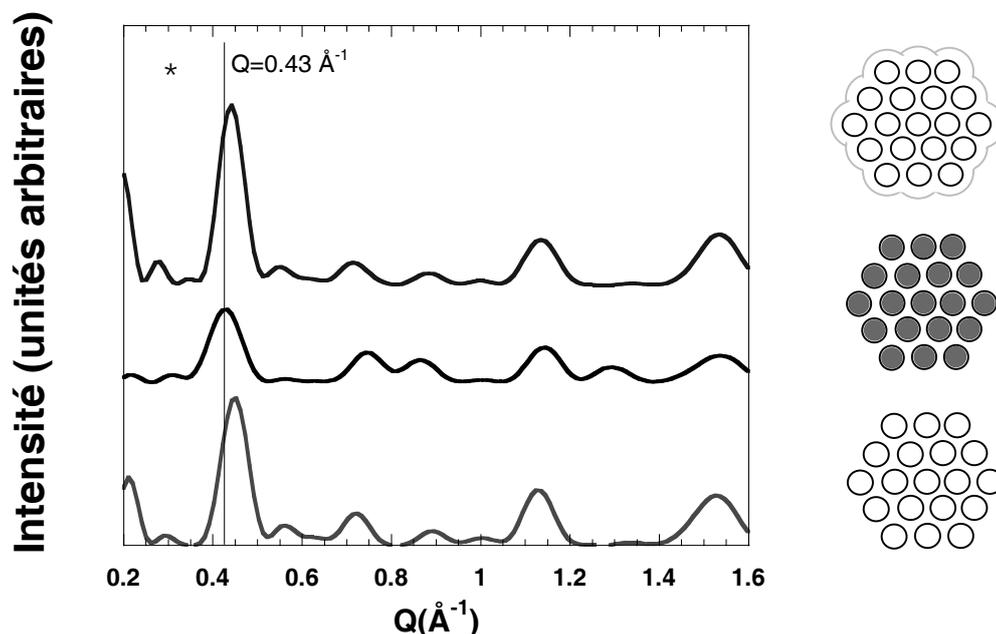


FIG. 2.32: *Partie gauche* : Diagrammes de diffraction calculés pour une poudre de faisceaux de 19 nanotubes, avec différentes hypothèses pour l'insertion de complexes $\text{Li}(\text{TDF})_2$: adsorption en surface (modèle de "la fleur", *haut*), insertion à l'intérieur des nanotubes (*milieu*) et faisceau brut (*bas*). *Partie droite* : Représentations schématiques de chacune des configurations dont le diagramme de diffraction est présenté dans la partie gauche de la figure.

le cas de la fleur, on constate que l'intensité de la raie (10) est augmentée, et que la position de cette raie est légèrement décalée vers les petites valeurs de Q , à $Q \simeq 0.43 \text{ \AA}^{-1}$. Ce décalage très faible de la raie (10) est lié à des effets d'interférence des amplitudes diffusées par les tubes et la couche adsorbée, et s'avère donc d'autant plus faible que le faisceau comporte un grand nombre de tubes. L'astérisque sur la figure 2.32 repère la position de la raie de diffraction observée dans le diffractogramme expérimental de l'échantillon ternaire deutéré. On voit que le modèle d'une insertion limitée à la surface des faisceaux ne permet pas d'expliquer le profil du diffractogramme.

Lorsque l'on se place dans l'hypothèse d'une insertion des complexes dopants à l'intérieur des nanotubes de carbone, la position de la raie (10) des nanotubes n'évolue pas non plus de manière importante. L'effet le plus notable concerne la diminution de l'intensité de cette raie. Cet effet est le même que celui qui a été discuté en détails dans le cas des peapods (voir la partie Structure des peapods).

Il est donc clair que ni le modèle d'une adsorption en surface, ni celui d'une insertion à l'intérieur des nanotubes, ni même une combinaison de ces deux modèles ne saurait permettre de reproduire le diagramme de diffraction observé expérimentalement sur l'échan-

tillon de composés ternaires deutérés. Si la première raie observée expérimentalement à $Q \simeq 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ est effectivement la raie (10) des faisceaux, il est nécessaire de considérer une dilatation du paramètre de maille des nanotubes dans le faisceau si l'on souhaite reproduire ce pic de diffraction à la bonne position.

La première étape consiste donc à estimer la valeur du paramètre de maille du réseau des tubes dans le faisceau grâce aux données expérimentales. De la position de la raie en $Q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$, on tire une distance inter-réticulaire de $2\pi/0.3 \simeq 21 \text{ \AA}$, ce qui correspond à un paramètre de maille de $21 * 2/\sqrt{3} = 24 \text{ \AA}$. Cette distance est beaucoup plus grande que les 17 \AA attribués au paramètre de maille des échantillons bruts.

2.5.2.2 Présentation du modèle

Diverses hypothèses structurales peuvent être envisagées afin de porter le paramètre de maille du faisceau à $\simeq 24 \text{ \AA}$ après insertion. Un travail récent sur la dissolution des composés ternaires [67] nous a permis d'envisager l'hypothèse structurale suivante : chaque tube est entouré par une couche d'ions Li^+ , et de molécules de TDF qui font la jonction entre les tubes décorés. Une image de cette structure est reportée dans la figure 2.33.

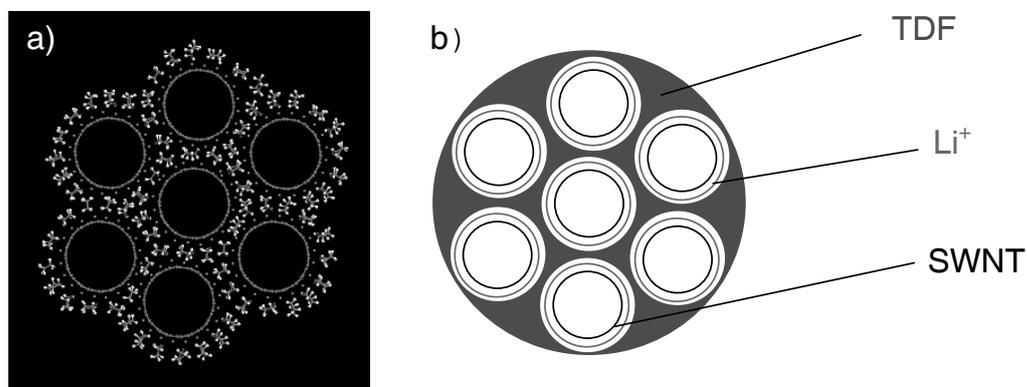


FIG. 2.33: *a)* : Résultat d'un calcul de minimisation d'énergie d'un composé ternaire de stoechiométrie $\text{LiC}_6\text{TDF}_{1.5}$, sur la base d'un faisceau de 7 nanotubes. *b)* : Représentation schématique de la structure du composé ternaire dans l'hypothèse de densités homogènes de diffuseurs.

La partie gauche de la figure 2.33 présente le résultat d'un calcul de minimisation d'énergie d'un composé ternaire dont on a arbitrairement fixé la stoechiométrie à $\text{LiC}_6\text{TDF}_{1.5}$. Le nombre de molécules de TDF était au départ identique à celui d'ions lithium, mais le calcul a abouti à un rejet de ces molécules hors du faisceau. Le calcul de minimisation d'énergie utilise un champ de forces Compass tenant compte des interactions intramoléculaires et inter-moléculaires (van der Waals et électrostatique entre les tubes char-

gés négativement et les ions Li^+ . Le résultat montrant que la structure obtenue pour $\text{LiC}_6\text{TDF}_{1.5}$ est stable, nous allons l'envisager afin de calculer le diagramme de diffraction des composés ternaires deutérés.

Ce modèle où tous les atomes sont résolus est donc simplifié pour les besoins de nos simulations comme montré sur la partie droite de la figure 2.33. Les nanotubes sont comme précédemment remplacés par des cylindres uniformément chargés, tout comme les ions Li^+ répartis autour des nanotubes. La densité surfacique de ces ions est facilement calculable étant donné le rayon du cylindre formé par les ions Li^+ et leur nombre par atome de carbone. Afin de modéliser la réponse due aux molécules de TDF, on considère une densité volumique de ces molécules, calculée comme décrit dans le paragraphe précédent.

On calcule l'intensité diffractée par une poudre d'objets semblables, en prenant soin d'ajuster les paramètres structuraux afin de reproduire au mieux le profil de diffraction expérimental. Le calcul du diffractogramme d'une telle structure, qui passe d'abord par celui de l'amplitude $A(\vec{Q})$ d'un objet cohérent, s'effectue en décomposant l'objet en différentes parties, comme montré sur la figure 2.34.

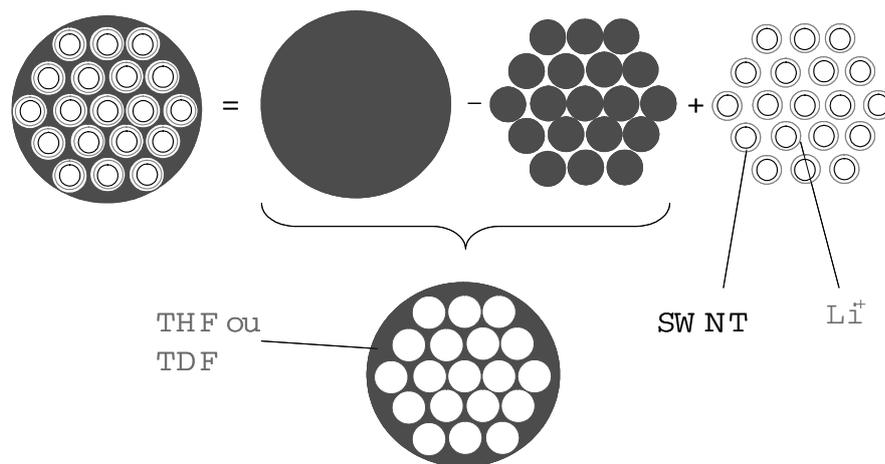


FIG. 2.34: Décomposition du modèle permettant le calcul de l'intensité diffractée par un composé ternaire. On sépare l'ensemble des tubes coaxiaux de carbone et d'ions Li^+ du volume de TDF. Ce dernier peut être représenté comme un large cylindre plein soustrait d'un faisceau de cylindres pleins.

La partie de l'échantillon correspondant aux molécules de TDF est la plus difficile à calculer. En effet, les cylindres de carbone et de lithium sont décrits par des fonctions de Bessel cylindriques d'ordre 0 grâce à leur symétrie. Pour la densité volumique de TDF, on a procédé en considérant que celle-ci résultait de la soustraction d'un faisceau de cylindres pleins à un cylindre ayant un diamètre du même ordre de grandeur que la totalité de faisceau. On génère ainsi la forme présentée en bas de la figure 2.34 en ne se servant que d'objets ayant une symétrie cylindrique, ce qui permet de faciliter le calcul. Nous

reviendrons sur le détail de ce calcul dans la suite de cette partie.

2.5.2.3 Diffractogrammes calculés et effets isotopiques

La ligne en gras au bas de la figure 2.35 est le diffractogramme calculé de la structure ternaire de type LiC_6TDF décrite dans le paragraphe précédent. Ce profil de diffraction est comparé au diffractogramme neutron de l'échantillon mesuré au Laboratoire Léon Brillouin.

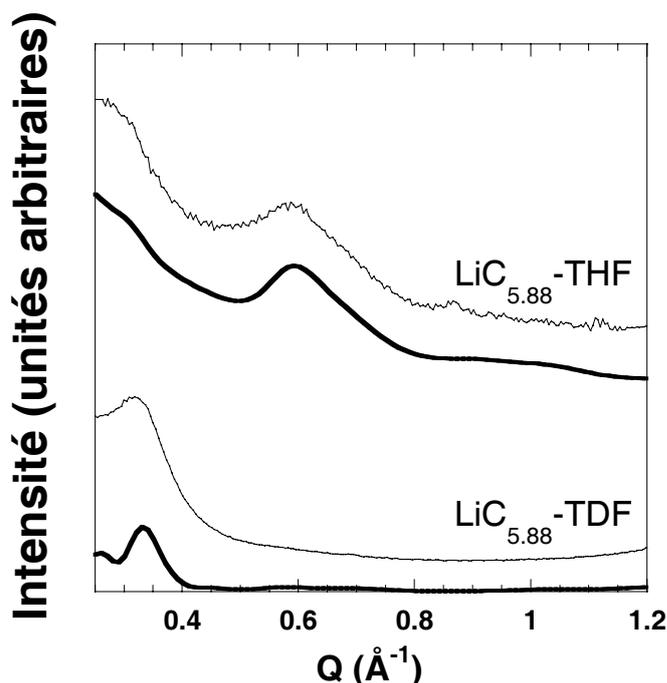


FIG. 2.35: *Haut* : Diagramme de diffraction expérimental d'un composé ternaire de composition $\text{LiC}_{5.88}\text{THF}$, et un calcul du diagramme de diffraction pour un échantillon de LiC_6THF utilisant le modèle structural décrit dans le texte (*trait gras*. *Bas* : Diagramme de diffraction expérimental d'un composé ternaire de composition $\text{LiC}_{5.88}\text{TDF}$, et un calcul du diagramme de diffraction pour un échantillon de LiC_6TDF utilisant le modèle structural décrit dans le texte (*trait gras*. Une ligne de base de forme A/Q^B a été ajoutée aux résultats des simulations pour reproduire le signal aux petites valeurs de Q provenant des impuretés (coques, ...) qui ne sont pas prises en compte dans nos calculs.

On obtient un accord satisfaisant avec les données expérimentales pour la position de la raie (10) en considérant un échantillon présentant les dimensions suivantes :

- Distribution de rayons des tubes centrée autour de 6.5 \AA , avec une largeur totale à mi hauteur de 1.5 \AA . Ce résultat est en bon accord avec la caractérisation de

l'échantillon brut en diffraction [68] et en spectrométrie Raman [29].

- Faisceaux de 7 à 19 tubes.
- Paramètre de maille du réseau des tubes décorés de 21.3 Å.

Outre la position de la raie (10) qui se trouve correctement placée dans le diffractogramme calculé, il est intéressant de constater que la forme générale du diagramme de diffraction de l'échantillon est bien reproduite, et qu'aucun autre pic de diffraction n'est observé jusqu'à 1.2 \AA^{-1} .

Il paraît alors naturel de tenter de calculer le diagramme de diffraction d'une poudre de composés ternaires hydrogénés présentant rigoureusement les mêmes caractéristiques structurales que précédemment. La seule différence avec le cas de la poudre de ternaires deutérés est le remplacement de la longueur de diffusion cohérente du deutérium par celle de l'hydrogène. Le résultat d'un tel calcul est tracé en haut de la figure 2.35.

On constate que le diffractogramme se trouve alors fortement modifié par rapport au cas précédent. En effet, un pic large apparaît autour de 0.6 \AA^{-1} , en bon accord avec les données expérimentales. Pourtant, aucune variation n'a été introduite dans la structure de l'échantillon.

Afin de comprendre l'origine des différences dans les diffractogrammes induites par le remplacement du deutérium par l'hydrogène, on a décomposé l'intensité diffractée par la poudre de composés ternaires I_{tern} comme suit :

$$I_{tern} \propto |A_{C+Li} + A_{THF}|^2 \quad (2.5.1)$$

où A_{C+Li} est l'amplitude diffractée par les tubes de carbone et leur enveloppe de lithium, et A_{THF} est l'amplitude diffractée par le THF. Cette équation peut se développer de la manière suivante :

$$I_{tern} \propto I_{C+Li} + I_{THF} + CI \quad (2.5.2)$$

où I_{C+Li} est l'intensité diffractée par une poudre qui ne contiendrait que des faisceaux de nanotubes enrobés de lithium, et I_{THF} est l'intensité diffractée par une poudre constituée par les structures de THF présentées au bas de la figure 2.34. CI désigne le terme d'interférences croisées traduisant les corrélations de position entre les nanotubes enrobés par leur couche de lithium et les molécules de THF. Ce terme n'est pas une intensité, et peut se trouver négatif pour certaines valeurs de Q . Evidemment, ces équations restent les mêmes pour le composé deutéré ; on remplace seulement le THF par du TDF.

La figure 2.36 présente les diffractogrammes de chacune des composantes de l'équation 2.5.2, pour les composés ternaires hydrogénés et deutérés.

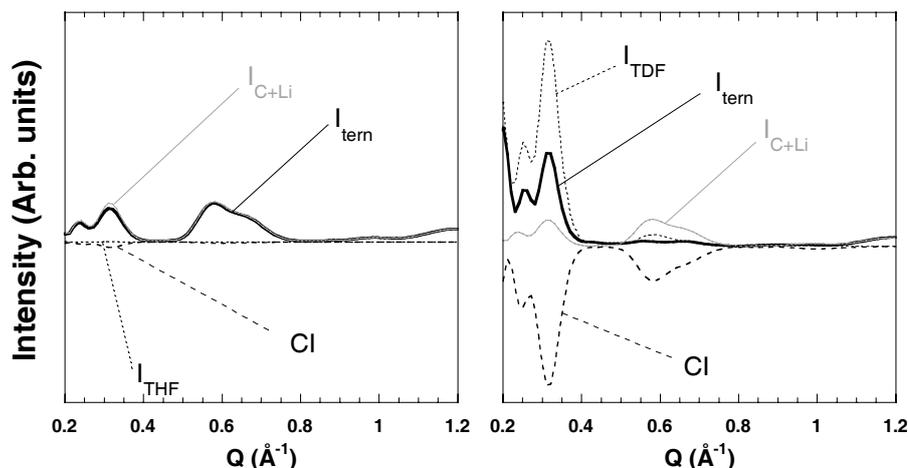


FIG. 2.36: Diagrammes de diffraction calculés de chacun des constituants du composé ternaire hydrogéné *Gauche* et deutéré *Droite* : intensité diffractée par une poudre de ternaires (I_{tern}), par une poudre de faisceaux de nanotubes enrobés de lithium (I_{C+Li}), par une poudre de matrices THF/TDF ($I_{THF/TDF}$); terme d'interférences croisées entre les tubes enrobés et le THF/TDF (CI).

Si on s'intéresse tout d'abord à la décomposition de l'intensité diffractée par les composés ternaires hydrogénés, on note que l'intensité diffractée par le faisceaux de nanotubes entourés par leur couche d'ions Li^+ présente 2 pics à 0.3 et 0.6 \AA^{-1} . Par contre, on constate également que l'intensité diffractée par la matrice de THF est quasi nulle en comparaison de I_{C+Li} . En conséquence, le terme CI d'interférences croisées qui est proportionnel au produit des amplitudes diffractées par les tubes décorés et le THF est lui aussi de faible amplitude, et au final l'intensité diffractée par la totalité du composé ternaire hydrogéné est peu différente de l'intensité diffractée par le faisceaux de nanotubes décorés.

Dans le cas du composé ternaire deutéré, on constate que l'intensité diffractée par la matrice de TDF est importante, et que le terme d'interférences croisées présente une amplitude conséquente. En particulier, la partie négative autour de 0.6 \AA^{-1} compense *exactement* la somme des intensités diffractées par les tubes enrobés et les molécules de TDF, ce qui conduit à l'extinction de cette raie dans le diagramme de diffraction total du composé ternaire deutéré.

La très faible intensité diffractée par le THF s'explique par le fait que l'hydrogène présente une longueur de diffusion cohérente négative, d'une valeur de -0.375 . On peut calculer la valeur de la longueur de diffusion cohérente de l'ensemble de la molécule de THF de composition C_4H_8O . On trouve que celle-ci vaut $4 * 0.66 + 8 * (-0.375) + 0.577 = 0.217$. Cette valeur est bien plus faible que pour la molécule de TDF, qui compte une longueur de diffusion cohérente de 8.417 du fait de la longueur de diffusion positive du deutérium (0.65).

On comprend ainsi la différence entre les diagrammes de diffraction des composés ter-

naires hydrogénés et deutérés. A partir de la même configuration structurale, les effets d'interférences entre tubes décorés et molécules de TDF aboutissent à l'extinction de la raie (20) du réseau des nanotubes dans le cas de l'échantillon deutéré, alors que la faible longueur de diffusion des molécules de THF ne permet pas un tel effet dans le cas de l'échantillon hydrogéné.

Le bon accord obtenu lors de ces simulations infirme l'hypothèse d'une participation du facteur de structure élastique incohérent des molécules de THF à l'intensité diffusée par le composé ternaire hydrogéné. Ce résultat est confirmé par l'absence de dépendance du signal de diffraction avec la température.

L'extinction de la raie (20) particulière au composé ternaire deutéré permet indirectement d'obtenir une information sur la stoechiométrie en molécules de TDF (et donc de THF) dans ces structures. En effet, l'extinction de la raie à 0.6 \AA^{-1} est liée à une adéquation fortuite du nombre de molécules de TDF dans l'échantillon. Si la proportion en TDF varie dans l'échantillon, on peut s'attendre à ce que les conditions menant à l'extinction accidentelle de la raie (20) soient perdues. Nous avons donc fait varier le poids de l'amplitude diffusée par le TDF dans nos calculs afin d'en étudier l'effet sur le diagramme de diffraction total, et les résultats sont rapportés sur la figure 2.37.

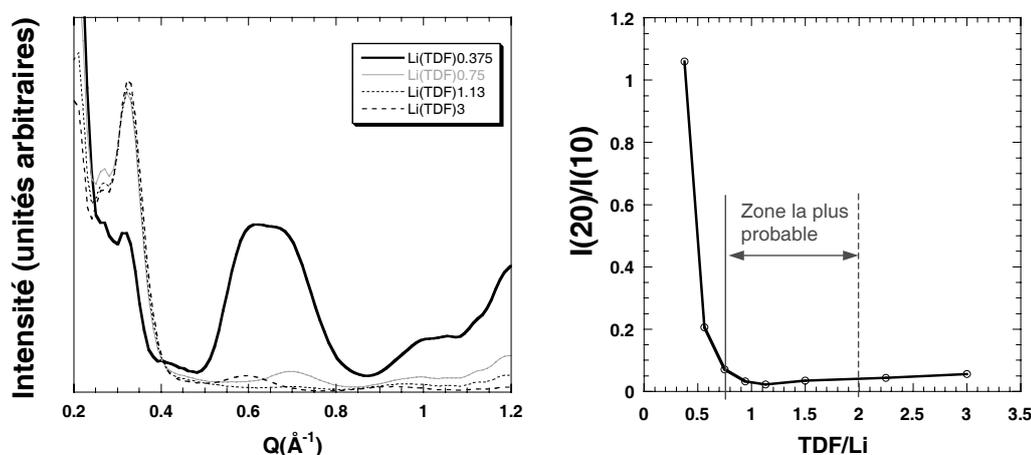


FIG. 2.37: *Gauche* : Diagrammes de diffraction calculés pour des poudres de composés ternaires deutérés présentant différentes proportions de TDF par ion Li^+ . *Droite* : Evolution du rapport des intensités des raies (20) et (10) en fonction du nombre de molécules de TDF par ion Li^+ .

Lorsque l'on considère le diffractogramme du composé ternaire présentant le plus petit nombre de molécules de TDF par ion Li^+ , on constate que la raie (20) n'est plus éteinte. L'augmentation du nombre de molécules de TDF entraîne une diminution progressive de l'intensité de cette raie à cause des phénomènes d'interférences qui ont été décrits plus haut. Si la proportion en TDF continue encore à augmenter dans l'échantillon, la raie à 0.6 \AA^{-1} réapparaît faiblement car les conditions accidentelles d'extinction de cette raie

sont perdues.

La partie droite de la figure 2.37 nous montre finalement qu'il est possible de définir sans ambiguïté une limite minimum du nombre de TDF par ion Li^+ d'environ 0.75. Puisque la raie (20) n'est pas observée expérimentalement, on ne peut en effet se situer en dessous de cette valeur d'après les résultats de nos calculs. Il est plus difficile de déduire de ces simulations une limite maximum de la proportion en molécules de TDF car la remontée du rapport $I(20)/I(10)$ est lente. Des considérations d'ordre stérique rendent toutefois improbable un taux de TDF par ion Li^+ supérieur à 2.

2.5.3 Influence de l'alcalin utilisé

Le lithium n'est pas le seul alcalin à avoir été utilisé dans la synthèse des composés ternaires. En effet, des échantillons à base de potassium ont été également étudiés dans le cadre de notre travail, avec une stoechiométrie de type $\text{KC}_{5.88}\text{-THF}$.

Un ion K^+ présentant un numéro atomique plus important qu'un ion Li^+ , on s'attend à ce que la structure des composés ternaires au potassium diffère sensiblement de celle des composés au lithium, notamment en ce qui concerne le paramètre de maille des tubes dans le faisceau.

Nous avons remplacé les ions Li^+ par des ions K^+ dans le cadre du calcul de minimisation d'énergie que nous avons présenté plus haut. Le résultat de cette minimisation d'énergie est comparé au cas précédent sur la figure 2.38.

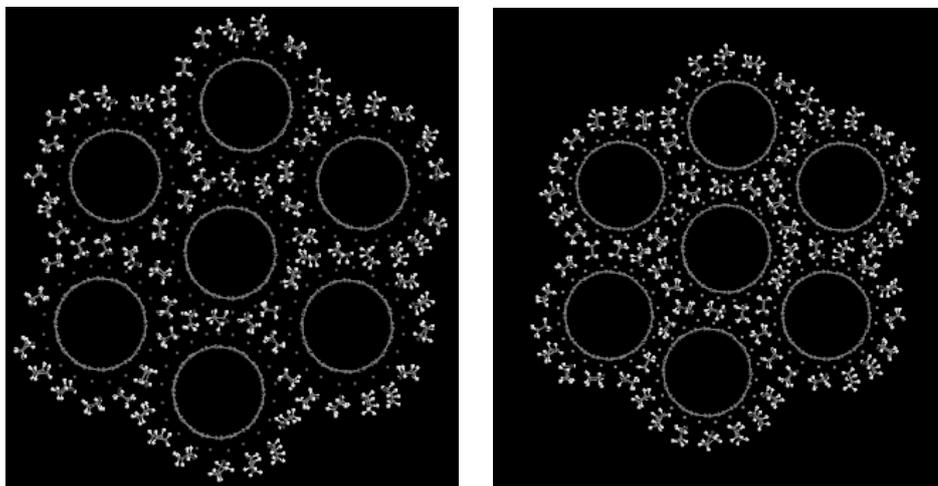


FIG. 2.38: Résultat de calculs de minimisation d'énergie de structures utilisant un champ de forces Gaussian pour un composé ternaire à base de potassium (*gauche*) et de lithium (*droite*).

On observe que la dilatation du faisceau est plus importante dans le cas du composé ternaire à base de potassium que dans le cas du composé ternaire à base de lithium.

Un examen attentif du résultat des calculs de minimisation d'énergie fait clairement apparaître que cette dilatation supplémentaire est localisée dans le voisinage des cations alcalins. L'encombrement stérique des ions K^+ , supérieur à celui des ions Li^+ , est donc responsable du gonflement de la structure.

Le gonflement de la structure se retrouve dans le diagramme de diffraction expérimental de l'échantillon $KC_{5.88}$ -THF présenté sur la figure 2.39.

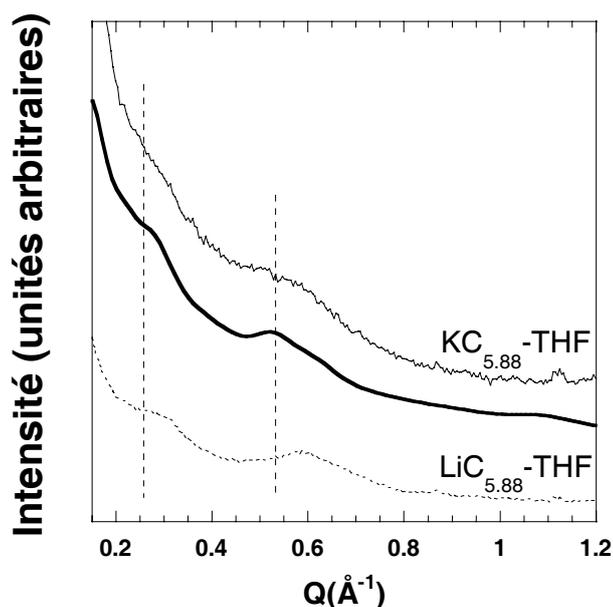


FIG. 2.39: *Haut* : Diagrammes de diffraction expérimental et simulé (*trait gras*) d'une poudre de composés ternaires de composition $KC_{5.88}$ -THF. *Bas, pointillés* : Diagramme de diffraction expérimental d'une poudre de composés ternaires $LiC_{5.88}$ -THF, montré pour comparaison. Les traits verticaux en pointillés repèrent les positions des raies (10) et (20) dans le diffractogramme de l'échantillon au potassium.

En effet, le déplacement des raies (10) et (20) vers les petites valeurs de Q peut être attribué à une augmentation du paramètre de maille des tubes décorés dans le faisceau. Bien sûr, il est nécessaire de procéder à une simulation des diagrammes de diffraction avant de pouvoir confirmer cette interprétation du diagramme mesuré. Un tel calcul a donc été réalisé, et le résultat en est présenté sur la figure 2.39 au moyen du trait gras. On peut constater qu'il est en bon accord avec les résultats expérimentaux au niveau de la position des raies de diffraction. Les hypothèses structurales employées afin d'aboutir à ce résultat sont les suivantes :

- Les dimensions des nanotubes (distribution en rayons) sont rigoureusement les mêmes que dans l'échantillon brut.

- Le nombre de tubes dans les faisceaux est le même que dans le cas de l'échantillon au lithium.
- Le paramètre de maille entre les tubes décorés est passé de 21.3 Å dans les cas des ternaires au lithium à 23.4 Å dans le cas des ternaires au potassium.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon ternaire au potassium est donc correctement reproduit par le même modèle que celui qui a été utilisé dans les cas des composés ternaires au lithium, au paramètre de maille des faisceaux près.

Il est intéressant de constater qu'en choisissant la taille du cation alcalin inséré dans les nanotubes de carbone, il est possible de contrôler la distance inter-tubes dans les faisceaux, sans en détruire l'organisation.

2.5.4 Influence du taux d'insertion

Dans la partie dédiée à la synthèse des composés ternaires, on a vu qu'il était possible de contrôler le nombre d'électrons transférés aux nanotubes (i.e. le nombre de cations insérés dans le structure) en choisissant judicieusement les molécules organiques impliquées dans les réactions d'oxydo-réductions permettant la synthèse. Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux résultats donnés par l'utilisation du naphthalène, qui permet de produire des échantillons de stoechiométrie Alcalin⁺C_{≈6}.

D'autres molécules organiques telles que le benzophénone et l'anthraquinone ont permis de réaliser des échantillons de stoechiométrie LiC_{7,14} et LiC₂₅, respectivement [32]. La figure 2.40 montre les diagrammes de diffraction de ces échantillons ternaires de stoechiométrie différente, synthétisés en présence de THF.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon le moins inséré présente un profil de diffraction sensiblement différent de celui de l'échantillon brut, notamment en ce qui concerne l'intensité diffusée aux petits angles. Toutefois, la raie (10) apparaît toujours en Q=0.44 Å⁻¹, ce qui témoigne de l'absence de dilatation du faisceau des tubes pour une stoechiométrie aussi faible. En effet, un rapport de 1 ion Li⁺ pour 25 atomes de carbone ne permet même pas de placer 1 ions Li⁺ par maille de nanotube (10,10), ce qui rend fortement improbable toute dilatation du faisceau, au moins dans le cadre de l'hypothèse d'une insertion homogène des faisceaux.

Par contre, il est clair que l'affaiblissement de la pente de l'intensité aux petites valeurs de Q signale l'apparition d'un désordre dans l'échantillon inséré par rapport à l'échantillon brut. Il est donc très difficile de conclure sur la structure de ces échantillons ternaires faiblement insérés à la seule considération des données de diffraction.

En ce qui concerne l'échantillon de stoechiométrie LiC_{7,14}, le faible nombre de caractéristiques clairement identifiables sur le diffractogramme rend son interprétation délicate. En effet, aucun pic ne se détache de la descente en intensité dans la zone entre 0 et 1 Å⁻¹. On peut à la rigueur deviner un double massif qui ressemble au profil du diffractogramme de l'échantillon de stoechiométrie LiC_{5,88}, dont les 2 constituants sont centrés en ≈0.33 et ≈0.63 Å⁻¹.

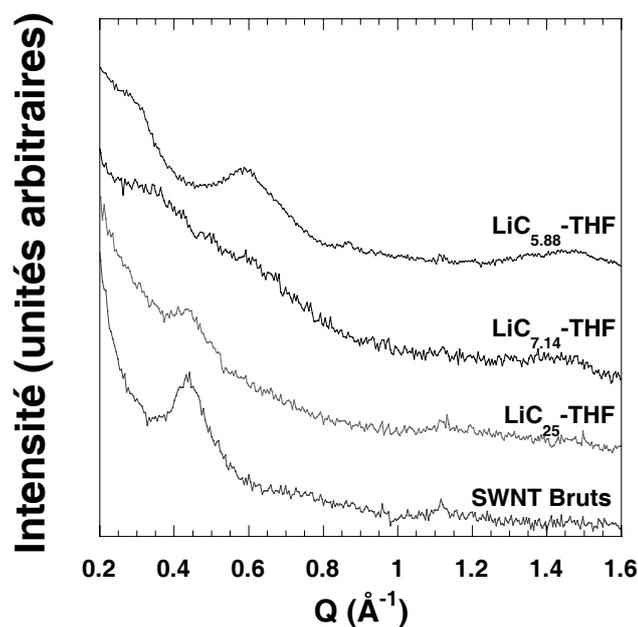


FIG. 2.40: Diagrammes de diffraction des neutrons d'échantillons ternaires de compositions différentes, comparés avec le diffractogramme d'un échantillon de SWNT bruts.

La figure 2.41 montre la comparaison des diagrammes de diffraction des échantillons de stoechiométrie $\text{LiC}_{7.14}$ hydrogénés et deutérés. Bien que moins bien défini, on retrouve le même effet sur le profil de diffraction que dans le cas des échantillons de stoechiométrie de $\text{LiC}_{5.88}$. En effet, la double structure disparaît dans le diffractogramme de l'échantillon deutéré, et seul subsiste le premier pic, qui peut être attribué à la raie (10) des faisceaux.

Des simulations des diagrammes de diffraction ont été tentées afin de reproduire le diagramme de diffraction des composés hydrogénés et deutérés, en ne changeant que la longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène en passant du cas hydrogéné au cas deutéré. Malheureusement, un accord satisfaisant entre données expérimentales et diffractogrammes calculés n'a pas pu être obtenu, notamment à cause de la très faible structuration du diagramme de diffraction de l'échantillon hydrogéné. Cela est dû en partie à la mauvaise statistique des données neutrons dans ce cas.

Il semble que le composé ternaire hydrogéné que nous avons considéré ici était très désordonné, et certainement plus riche en impuretés que le composé de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$. Si l'on considère toutefois l'effet de la deutération de ce composé sur le diagramme de diffraction de manière qualitative, on peut penser que la structure de ces ternaires est proche de celle des échantillons de stoechiométrie $\text{LiC}_{5.88}$. On peut noter en outre que les stoechiométries ($\text{LiC}_{5.88}$ et $\text{LiC}_{7.14}$) annoncées ne sont pas très différentes. Cela peut justifier des structures semblables si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de transition structurale entre ces 2 proches valeurs.

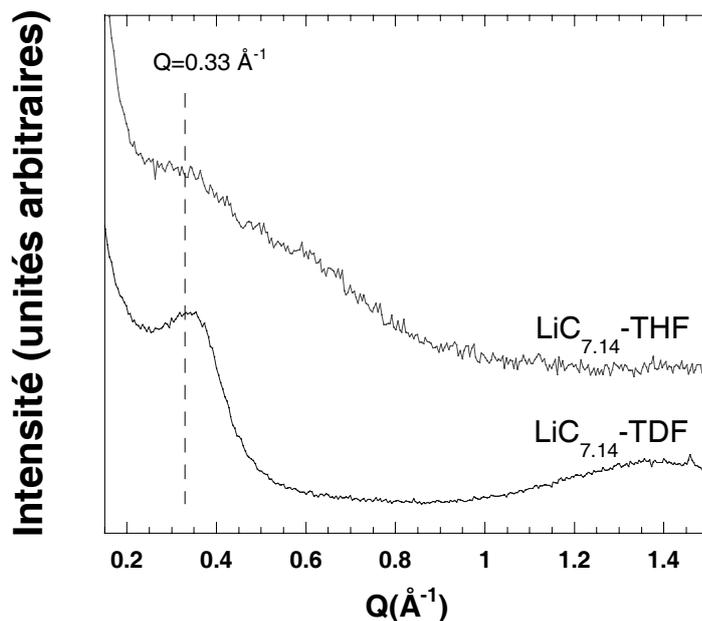


FIG. 2.41: Diagrammes de diffraction des neutrons d'échantillons ternaires de stoechiométrie $\text{LiC}_{7.14}$, avec THF (*haut*) et TDF (*bas*). Le fond incohérent dans l'échantillon hydrogéné a été retranché pour la clarté de la figure.

2.5.5 Conclusions sur la structure des composés ternaires

Pour résumer cette partie, on peut rappeler les résultats les plus marquants obtenus par diffraction des neutrons sur les composés ternaires.

- Aux taux d'intercalation les plus élevés, la structure des composés ternaires peut être décrite par des faisceaux dans lesquels les nanotubes de carbone sont décorés par une couche d'ions Li^+ . Ces tubes enrobés sont séparés les uns des autres par des molécules de THF/TDF, avec un ratio d'environ 1 molécule de THF/TDF par ion Li^+ .
- L'arrangement en faisceaux des nanotubes de carbone est préservé, quoique largement dilaté. L'étude du cas d'un composé ternaire au potassium a mis en évidence une dépendance du paramètre de maille des tubes dans le faisceau avec la taille du cation alcalin considéré. Il s'ensuit la possibilité de contrôler le paramètre de maille des faisceaux de nanotubes de carbone par le choix du cation approprié.
- Différents taux d'insertion des SWNT peuvent être envisagés, mais les informations structurales obtenues sur les composés de stoechiométrie intermédiaire ne sont pas encore totalement satisfaisantes. Une autre synthèse notamment de composés de stoechiométrie $\text{LiC}_{7.14}$ hydrogénés serait utile afin de confirmer l'allure des profils de diffraction expérimentaux.

- Si la diffraction des neutrons a permis d’obtenir de précieuses informations structurale grâce aux effets de contraste isotopiques propres à cette technique, il serait néanmoins intéressant de disposer de données fiables issues de diffraction des rayons X afin de profiter des effets de contraste X-neutrons. Pour cela, le mode opératoire de conditionnement des échantillons est à modifier. En effet, l’utilisation de capillaires de quartz collés remplis en boîte à gants ne satisfait pas car le THF réagit avec les colles époxy utilisées, nuisant ainsi à l’étanchéité des capillaires. De plus, il serait plus propre de travailler avec des échantillons qui n’ont jamais été soumis à une atmosphère autre que celle du réacteur dans lequel ils ont été réalisés.

Cette partie clôturera le chapitre dédié à l’étude structurale des composés à base de nanotubes de carbone par diffraction. Grâce à la détermination des paramètres structuraux de quantités macroscopiques d’échantillons effectuée au cours de ce chapitre, il est possible d’étudier les propriétés dynamiques de ces objets à l’aide d’un certain nombre de techniques qui seront présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Dynamique de composés à base de nanotubes de carbone

Dans le cadre de ce chapitre, nous nous proposons de discuter la dynamique vibrationnelle de certaines nanostructures à base de carbone à la lumière de données expérimentales d'une part et d'autre part grâce à des modèles de dynamique des réseaux que nous détaillerons. Pour cela nous allons introduire dans un premier temps les principales techniques de spectroscopie vibrationnelle que nous avons utilisées afin d'étudier les nanotubes de carbone. Nous rappellerons ainsi quelques résultats obtenus sur différentes phases du fullerène C_{60} ainsi que sur les nanotubes de carbone monofeuillets purs. Nous présenterons ensuite plus spécifiquement les résultats que nous avons obtenus sur deux composés particuliers, dont nous avons étudié la structure au cours du chapitre précédent : les peapods et les nanotubes de carbone bifeuillets (DWNT).

3.1 Techniques de caractérisation vibrationnelle des nano-objets

3.1.1 La diffusion inélastique des neutrons

L'étude des propriétés dynamiques des matériaux par diffusion inélastique des neutrons (DIN) constitue un vaste champ d'investigations, dont les enjeux sont la connaissance de données thermodynamiques telles que la capacité calorifique, ou encore la compréhension des mécanismes de transitions de phase. Dans le cas des matériaux nanostructurés, cette étude revêt un caractère particulier du fait des faibles dimensions des objets considérés. Des propriétés vibrationnelles spécifiques découlent des effets de surface ou de bord prononcés et/ou de la basse dimensionnalité de certains de ces objets.

Bien que ce ne soit pas la technique de spectroscopie la plus couramment utilisée afin de caractériser les nanotubes de carbone, nous avons choisi d'utiliser la DIN pour les raisons suivantes :

- Contrairement aux techniques de spectroscopie optique largement employées pour

étudier la dynamique des nanotubes de carbone (Raman en particulier), la DIN permet de mesurer tous les modes de vibrations des objets étudiés, avec des règles de sélection beaucoup moins draconiennes. Une conséquence directe de cet aspect en est une simulation plus aisée des spectres expérimentaux.

- La particularité du faisceau neutronique permet d’obtenir une information vibrationnelle dans la totalité de la première zone de Brillouin, les autres techniques se restreignant généralement au centre de zone.

Il reste néanmoins que la DIN est certainement la technique la plus coûteuse, et celle qui requiert la plus grande quantité de matériau. Ces deux limitations majeures en font une technique marginale en comparaison de la spectroscopie Raman, omniprésente pour la caractérisation des nanotubes de carbone. Elle apporte cependant des informations complémentaires et uniques comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre.

3.1.1.1 Principe de la diffusion inélastique des neutrons

Au cours de cette partie, nous allons définir les principales notions autour desquelles s’articule le travail qui a été mené sur la dynamique des nanostructures carbonées. Il ne s’agit en aucun cas de développer de manière rigoureuse la théorie de la neutronique par ailleurs très précisément décrite dans les références [69, 70, 71], mais de donner un éclairage sur les mécanismes mis en jeu dans la diffusion inélastique des neutrons.

Longueur de diffusion. Le rayonnement neutronique a été introduit au cours du chapitre précédent, dans la partie dédiée à la présentation des techniques d’analyse structurale. On a vu alors qu’un faisceau de neutrons pouvait être considéré comme une onde pouvant interagir avec la matière en vertu du principe de dualité onde-corpuscule. L’échantillon irradié se comporte alors comme une source qui diffuse une onde sphérique de fonction d’onde :

$$\Psi_{dif} = -f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{i(k'r - 2\pi\nu't)}}{r} \quad (3.1.1)$$

où \vec{k} et \vec{k}' désignent respectivement le vecteur d’onde de l’onde incidente et de l’onde diffusée, et ν' la fréquence de l’onde diffusée. Le terme $f(\vec{k}, \vec{k}')$, homogène à une longueur, contient toute l’information sur l’interaction neutron-matière ; c’est la longueur de diffusion que nous noterons b et qui est caractéristique de la composition isotopique du noyau. L’interaction nucléaire neutron-noyau dépendant du spin du neutron (+1/2) et du noyau (I), plusieurs valeurs de b sont possibles pour un même isotope suivant que le spin total de l’ensemble (noyau+neutron) prend la valeur I+1/2 ou I-1/2, ces valeurs de b se notant b_+ et b_- .

Il est donc nécessaire de réaliser une moyenne pondérée sur les probabilités de trouver le spin total avec une valeur de I+1/2 ou I-1/2 afin de déduire une valeur de b (notée

\bar{b}) décrivant correctement l'interaction. Cette longueur de diffusion moyenne est appelée *longueur de diffusion cohérente* b_{coh} et représente l'interaction neutron-échantillon dans le cas d'un échantillon formé d'une seule espèce chimique possédant un état de spin moyen et constant d'un noyau à l'autre. L'écart de la réalité par rapport à cette hypothèse est représenté par la *longueur de diffusion incohérente* b_{inc} qui n'est autre que la variance de b sur tous les états de spin possibles des noyaux. La possibilité de dissocier la diffusion cohérente de la diffusion incohérente est une spécificité de la diffusion neutronique. Elle permet de dissocier les fonctions d'autocorrélation des fonctions de corrélation de paires [69, 70, 71]. Si pour la plupart des atomes et de leurs isotopes la diffusion cohérente est prépondérante ($b_{coh} > b_{inc}$), il existe un certain nombre de noyaux qui sont des diffuseurs principalement incohérents : le proton (atome H) et le Vanadium. En particulier, le proton de par sa masse comparable à celle du neutron possède la section efficace de diffusion la plus importante de tous les matériaux (80 barns). Dans le cas du carbone, la section efficace incohérente est pratiquement nulle. C'est pour cela que dans la suite de ce chapitre nous ne parlerons principalement que de section efficace cohérente.

Section efficace de diffusion. Si lors de l'interaction survient un transfert de moment entre l'onde incidente et l'objet diffusant sans transfert d'énergie, on parle de diffusion élastique des neutrons. Ce transfert de moment peut être noté $\hbar\vec{Q}$, avec $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$. C'est dans ce cadre que nous nous sommes placés lors de l'étude structurale fondée sur la diffraction des composés à base de nanotubes de carbone.

Dans le cas général un transfert d'énergie entre le faisceau neutronique incident et la matière entraîne $|\vec{k}| \neq |\vec{k}'|$. Le transfert d'énergie se note alors $\hbar\omega$, et peut s'écrire :

$$\hbar\omega = E - E' = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \quad (3.1.2)$$

où E et E' désignent respectivement l'énergie du neutron incident et l'énergie du neutron diffusé, m est la masse du neutron. Par convention nous avons choisi le signe de $\hbar\omega$ positif si l'échantillon prend de l'énergie au neutron, et négatif si l'échantillon cède de l'énergie au neutron.

Au cours d'une expérience de diffusion des neutrons, on mesure un nombre de neutrons diffusés par unité de temps, dans un angle solide $d\Omega$ donné autour de la direction $\vec{\Omega}$ et avec une énergie comprise entre E' et $E'+dE'$. On a donc accès à une quantité appelée section efficace différentielle partielle $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E'}$ définie par :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E'} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{nombre de neutrons diffusés par seconde dans } d\Omega \text{ et } dE'}{\partial\Omega\partial E'} \quad (3.1.3)$$

où Φ_0 est le flux de neutrons incidents. La section efficace partielle différentielle est la quantité contenant l'information sur la physique de l'échantillon ; elle s'exprime en barns par stéradian et par unité d'énergie.

Si l'on compte tous les neutrons diffusés dans $d\Omega$, sans tenir compte de leur énergie, on obtient la section efficace différentielle (exprimée en barns par stéradian) :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \int dE' \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E'} = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{nombre de neutrons diffusés par seconde dans } d\Omega}{\partial\Omega} \quad (3.1.4)$$

Enfin, on définit la section efficace de diffusion totale σ_{dif} (exprimée en barns) en considérant le nombre de neutrons diffusés dans toutes les directions de l'espace, quelle que soit leur énergie :

$$\sigma_{dif} = \int d\Omega \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \frac{\text{nombre de neutrons diffusés par seconde}}{\Phi_0} \quad (3.1.5)$$

Facteur de structure dynamique. La section efficace différentielle partielle $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\omega\partial E'}$ mesurée par les neutrons peut être reliée au facteur de structure dynamique pondéré par les longueurs de diffusion atomiques $S(\vec{Q}, \hbar\omega)$ en appliquant la conservation du flux des neutrons :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial E'} = \frac{k'}{k} N S(\vec{Q}, \hbar\omega) \quad (3.1.6)$$

où N est le nombre de noyaux dans l'échantillon. Ce facteur de structure dynamique est la double transformée de Fourier par rapport à l'espace et au temps de la fonction de corrélation de paires dépendante du temps $G(\vec{r}, t)$, donnant la probabilité d'avoir un noyau situé en \vec{r} au temps t s'il en existe un à l'origine du repère $\vec{0}$ à l'origine des temps ($t=0$).

Le facteur de structure dynamique contient donc toutes les informations sur la dynamique des particules. La DIN permet de mesurer expérimentalement une quantité très proche de ce facteur de structure, puis d'en extraire la densité d'états de phonons de l'échantillon. Nous détaillerons le traitement des données nécessaires à l'obtention de cette dernière quantité au cours de la partie présentant la technique de spectrométrie à temps de vol des neutrons.

3.1.1.2 Spectrométrie en temps de vol des neutrons

Parmi les différentes techniques de diffusion neutronique pouvant être utilisées afin d'étudier la dynamique des matériaux, la spectrométrie à temps de vol s'est avérée bien adaptée à la mesure des excitations vibrationnelles dans les poudres de nanotubes de carbone. Suivant les sources de neutrons utilisées par ces spectromètres, leur mode de fonctionnement (annihilation ou création de phonons) et la résolution choisie, la gamme d'énergie dans laquelle les modes de vibration peuvent être détectés s'étend de 0 à plus de 200 meV, couvrant ainsi tout le domaine en fréquence des excitations (intermoléculaires et intramoléculaires) prévues dans les nanotubes de carbone.

Fonctionnement d'un spectromètre à temps de vol.

Comme dans tout spectromètre neutron, on mesure expérimentalement un nombre de neutrons diffusés par l'échantillon dans un intervalle d'énergie dE' et dans un angle solide $d\Omega$. On a vu dans la partie précédente que cette quantité de neutrons s'appelait la section efficace différentielle partielle de diffusion, et qu'on pouvait la noter $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E'}$. Si l'on connaît l'énergie E des neutrons incidents, on est alors capable de remonter au transfert d'énergie $E - E' = \hbar\omega$ entre le neutron incident et l'échantillon par la mesure de l'énergie des neutrons diffusés E' .

Il est utile de rappeler d'une part les relations entre l'énergie E , la longueur d'onde λ , le vecteur d'onde \vec{k} et la vitesse v des neutrons :

$$E(\text{meV}) = \begin{cases} \frac{mv^2}{2} & = 5.2267 \cdot v^2 & v(\text{km} \cdot \text{s}^{-1}) \\ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} & = 2.072 \cdot k^2 & k(\text{\AA}^{-1}) \\ \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} & = \frac{81.799}{\lambda^2} & \lambda(\text{\AA}) \end{cases} \quad (3.1.7)$$

et d'autre part de donner les équivalences entre les différentes unités couramment employées pour mesurer l'énergie des modes de vibration :

$$\begin{aligned} E &= h\nu &= \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} &= k_B T \\ 1 \text{ meV} &= 0.241 \text{ THz} &= 8.066 \text{ cm}^{-1} &= 11.6 \text{ K} \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

où m est la masse du neutron et vaut $\simeq 1.67 \cdot 10^{-24}$ g, ν est sa fréquence, k_B est la constante de Boltzmann et T une température en Kelvin.

Dans le cas d'un spectromètre à temps de vol en géométrie directe¹, l'énergie des neutrons diffusés est obtenue grâce à la mesure de leur vitesse. Celle-ci se déduit de la

¹par opposition aux spectromètres à géométrie indirecte pour lesquels E' est fixée (par un filtre Beryllium ou par un cristal analyseur) et où E est analysée en temps de vol. Ces spectromètres sont souvent utilisés sur les sources à spallation.

connaissance précise de la distance entre l'échantillon et le détecteur et par la mesure du temps mis par le neutron pour parcourir cette distance. La figure 3.1 présente un schéma illustrant le fonctionnement d'un tel spectromètre.

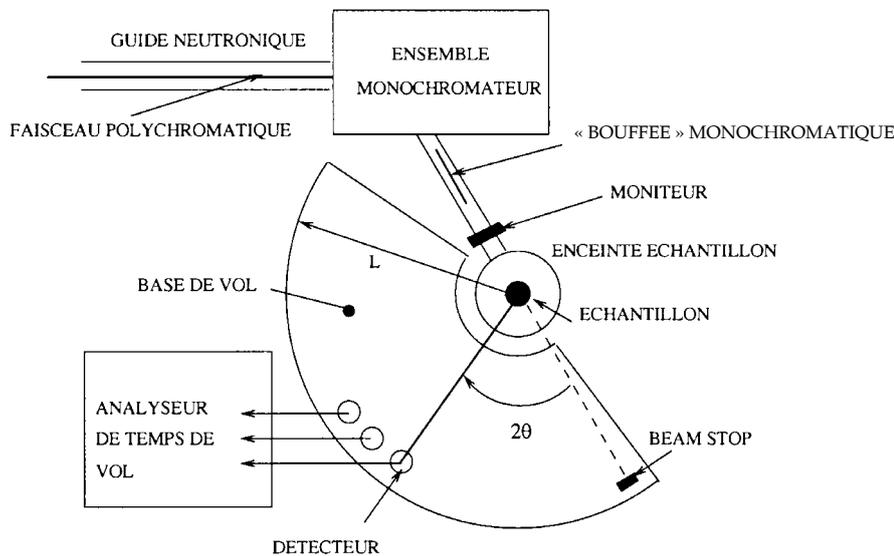


FIG. 3.1: Représentation schématique d'un spectromètre à temps de vol.

La première partie du spectromètre, dite *primaire*, assure une fonction double. D'une part, elle rend monochromatique le faisceau polychromatique acheminé par le guide neutronique depuis la source froide ou thermique située dans le coeur du réacteur nucléaire. D'autre part, elle transforme le faisceau continu en bouffées incidentes ou pulsations espacées du temps nécessaire à l'analyse des neutrons après diffusion par l'échantillon. Plusieurs techniques sont utilisées afin d'isoler une longueur d'onde dans le faisceau polychromatique suivant les spectromètres. Dans le spectromètre Mibémol (ou G6-2) du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay, cette tâche est assurée par un dispositif comprenant plusieurs disques verticaux (appelés *choppers*) placés perpendiculairement au faisceau incident, opaques aux neutrons et percés de fenêtres transparentes. Ces choppers tournent à des vitesses très élevées, avec un déphasage variable de l'un à l'autre. Ainsi, seuls les neutrons dont la vitesse est adaptée peuvent passer à travers toutes les fenêtres des disques successifs sans être absorbés par une partie opaque. On peut noter qu'un tel dispositif joue sur la nature corpusculaire des neutrons pour réaliser à la fois la monochromatisme et le fractionnement du faisceau. Dans les spectromètres IN6 et IN4 de l'Institut Laue Langevin à Grenoble, c'est sur la nature ondulatoire du rayonnement neutronique que se fonde la sélection de la longueur d'onde désirée. Celle-ci se fait par réflexion de Bragg sur un monocristal dont le paramètre de maille et l'orientation par rapport au faisceau incident sont choisis de manière à ne transmettre que la longueur d'onde sélectionnée (ses harmoniques sont filtrées par des blocs de Beryllium). On utilise en règle générale

du graphite pour réaliser cette opération. Le faisceau est ensuite hâché au moyen d'un chopper de Fermi qui consiste en un bloc cylindrique formé de couches absorbantes disposées parallèlement à l'axe du cylindre. Lors de la rotation du chopper autour de son axe, les couches se trouvent alignées avec le faisceau incident seulement deux fois par tour, laissant alors passer une bouffée de neutrons. Le reste du temps, le faisceau est absorbé par le chopper de Fermi.

Quelque soit le type de spectromètre primaire utilisé, le passage de la bouffée neutronique dans le dernier chopper initialise le temps pour l'analyse des neutrons diffusés.

La partie du spectromètre dédiée à la détection et à l'analyse des neutrons diffusés est appelée spectromètre *secondaire*. Elle comprend principalement une base de vol, qui est une enceinte cylindrique de quelques mètres de rayons, centrée sur le porte-échantillon. Elle est maintenue sous une atmosphère d'hélium, et ses parois sont tapissées de détecteurs de façon à couvrir le plus grand angle solide possible. Chaque détecteur est situé à un angle 2θ donné, et enregistre successivement dans le temps les neutrons diffusés avec des vitesses différentes au moyen d'une électronique rapide. Chacun de ces détecteurs génère donc un spectre en temps de vol (transformable ensuite en énergie), pour un angle de diffusion 2θ donné.

On obtient donc au final un spectre en temps de vol que l'on peut représenter sous la forme d'un graphe tridimensionnel, où le nombre de neutrons diffusés est fonction du temps de vol et de l'angle de diffusion 2θ . Un spectre en temps de vol d'un échantillon d'aluminium est présenté à titre d'exemple sur la figure 3.2 afin d'illustrer l'explication.

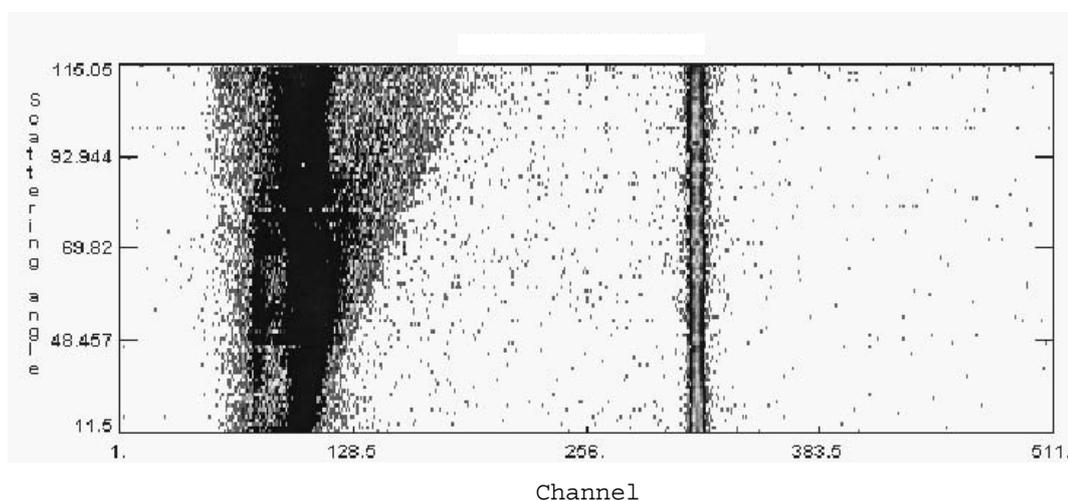


FIG. 3.2: Spectre en temps de vol d'un échantillon d'aluminium réalisé sur le spectromètre IN6. Les parties foncées du spectre représentent une forte intensité.

L'abscisse horizontale de ce graphe (notée "channel") représente le canal d'enregistrement d'un détecteur, c'est à dire l'intervalle de temps dans lequel il a enregistré le nombre de neutrons diffusés. Chaque détecteur ouvre successivement 512 canaux à partir de l'ins-

tant t_0 où une bouffée monochromatique de neutrons passe le dernier chopper du bloc monochromateur. Cet axe est donc homogène au temps de vol des neutrons, et peut être transformé en énergie. L'abscisse verticale comporte les valeurs des angles des détecteurs en degrés.

On peut diviser l'échelle horizontale en deux parties autour de la ligne verticale de plus forte intensité positionnée au canal $\simeq 300$. Ce canal est appelé le canal élastique car les neutrons enregistrés pour ce temps de vol ont interagi de manière élastique avec l'échantillon (i.e. sans échanger d'énergie avec l'échantillon), ce qui arrive de manière majoritaire lorsque on envoie un faisceau de neutrons sur un échantillon. Tous les neutrons qui ont été enregistrés dans les canaux de numéro inférieur (à gauche du canal élastique) ont frappé le détecteur avant les neutrons élastiques. Ils ont gagné de la vitesse et donc de l'énergie lors de leur interaction avec l'échantillon. Cette énergie vient de l'annihilation des phonons dans l'échantillon, et on parle du côté "anti-Stokes". A l'inverse, les neutrons enregistrés dans les canaux de numéro supérieur (à droite du canal élastique) ont perdu de la vitesse et donc de l'énergie lors de l'interaction avec l'échantillon. On parle ainsi de création de phonons et de côté "Stokes".

Du côté création de phonons, le domaine en fréquence accessible est limité par l'énergie des neutrons incidents, c'est à dire environ 5 meV pour les spectromètres construits sur des sources froides. Si l'on s'intéresse à des contributions de plus haute fréquence, on doit donc travailler en annihilation de phonons. Dans ce cas, c'est le facteur de population des états de phonons qui est le facteur limitant. Ainsi, il est difficile d'obtenir un signal convenable pour des températures inférieures à 100 K avec des temps d'acquisition raisonnables en ce qui concerne les nanotubes de carbone.

Traitement des données en temps de vol.

La transformation des données recueillies lors d'une expérience de DIN en quantités physiques interprétables telles que la densité d'états de phonons n'est pas immédiate, et nécessite un traitement comportant un certain nombre de corrections qui sont détaillées dans la référence [28].

Ainsi, l'utilisation du logiciel *LAMP* développé à l'ILL par exemple permet de corriger successivement les données brutes enregistrées lors d'une expérience de :

- la contribution du porte-échantillon, généralement en aluminium.
- l'efficacité intrinsèque des détecteurs.
- l'efficacité des détecteurs en fonction de l'énergie du neutron capté.
- la variation du flux de neutrons incidents en normant l'intensité mesurée au moniteur (nombre de neutrons incidents par unité de temps).
- la contribution des neutrons très lents issus de la bouffée précédente et des neutrons

très rapides issus de la bouffée suivante.

A l'issue de ce traitement des données, on a pu isoler la contribution du signal provenant uniquement de l'échantillon. Il est proportionnel à la section efficace différentielle partielle par rapport au temps ($\frac{d^2\sigma}{d\Omega dt}$).

L'étape suivante dans le traitement des données consiste donc à transformer le temps de vol des neutrons en énergie. On a vu précédemment que le transfert d'énergie entre le neutron incident et le neutron diffusé pouvait être résumé par la relation :

$$\hbar\omega = E - E'$$

où E et E' représentent respectivement l'énergie du neutron avant et après l'interaction. Cette relation peut donc s'écrire :

$$\hbar\omega = E - \frac{1}{2}m \left(\frac{L_{SD}}{t} \right)^2 \quad (3.1.9)$$

où L_{SD} représente la distance entre l'échantillon et le détecteur et t est le temps mis par un neutron ayant échangé l'énergie $\hbar\omega$ pour parcourir L_{SD} . Cette formule illustre la non-linéarité de la relation entre temps de vol et énergie. Comme on s'intéresse à la section efficace partielle de diffusion par rapport à l'énergie, on montre que :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial t} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\hbar\omega} \cdot \frac{\partial\hbar\omega}{\partial t} \quad (3.1.10)$$

On obtient alors en se servant de 3.1.9 :

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\hbar\omega} = \frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial t} \cdot \frac{t^3}{mL_{SD}^2} \quad (3.1.11)$$

Lors du traitement des données, on opère la sommation de l'intensité enregistrée sur tous les détecteurs pour chaque canal n , ce qui donne :

$$I(2\bar{\theta}, n) = \sum_{det} I(2\theta, n) \quad (3.1.12)$$

où $2\bar{\theta}$ représente l'angle moyen de diffusion. Cette opération permet d'améliorer la statistique du signal et de justifier l'approximation incohérente que nous allons utiliser et

qui sera détaillée dans la suite.

A ce stade du traitement des données expérimentales, on dispose de la section efficace différentielle de diffusion moyennée sur tous les angles de diffusion. D'après l'équation 3.1.6, celle-ci est reliée au facteur de structure dynamique total $S(Q, \hbar\omega)$:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \hbar\omega} \propto S(\bar{Q}, \hbar\omega) \quad (3.1.13)$$

où \bar{Q} renvoie à la sommation sur les angles de diffusion introduite plus haut. En toute rigueur, il convient de différencier dans l'expression de $S(\bar{Q}, \hbar\omega)$ les parties cohérente et incohérente de ce facteur de structure. Toutefois dans le cas du carbone, la section efficace de diffusion incohérente σ_{inc} est très faible devant la section efficace de diffusion cohérente σ_{coh} (respectivement 0.01 barns et 5.50 barns). On peut donc considérer que la diffusion est purement cohérente.

On transforme ensuite $S(\bar{Q}, \hbar\omega)$ en une quantité appelée densité d'états généralisée et notée $p(\alpha, \beta)$, qui s'exprime :

$$p(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh\left(\frac{\beta}{2}\right) \frac{\tilde{S}(\bar{Q}, \hbar\omega)}{\alpha} e^{-2W(\bar{Q})} \quad (3.1.14)$$

avec :

$$\alpha = \frac{\hbar^2 \bar{Q}^2}{2M k_B T}$$

$$\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

où M est la masse de l'entité vibrante, T est la température de l'échantillon, k_B est la constante de Boltzmann, et $e^{-2W(\bar{Q})}$ est le facteur de Debye Waller qui s'exprime lui-même en fonction de la densité d'états du système [71]. Enfin, $\tilde{S}(\bar{Q}, \hbar\omega)$ représente le facteur de structure symétrique :

$$\tilde{S}(\bar{Q}, \hbar\omega) = e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} S(\bar{Q}, \hbar\omega) \quad (3.1.15)$$

Au cours d'une expérience de DIN, le signal mesuré est la somme sur toutes les combinaisons des processus de diffusion à n phonons ($n \in [0; \infty]$) où m phonons sont annihilés (ou créés). On peut donc écrire :

$$\tilde{S}(\bar{Q}, \hbar\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \tilde{S}^{n,m}(\bar{Q}, \omega) \quad (3.1.16)$$

ce qui implique que $p(\alpha, \beta)$ peut s'exprimer :

$$p(\alpha, \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n p^{n,m}(\alpha, \beta) \quad (3.1.17)$$

La densité d'états des nanotubes de carbone peut être extraite de l'intensité expérimentale en écrivant le terme $\tilde{S}^{n,m}(\bar{Q}, \omega)$ de la manière suivante² :

$$\begin{aligned} \tilde{S}^{n,m}(\bar{Q}, \omega) = & \left(\frac{\hbar\bar{Q}^2}{2M} \right) \cdot \frac{1}{(n-m)!m!} \int \dots \int d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_n \Xi(\omega_1) \Xi(\omega_2) \dots \\ & \dots \Xi(\omega_n) g(\omega_1) g(\omega_2) \dots g(\omega_n) \delta \left(\omega + \sum_{i=1}^{n-m} \omega_i - \sum_{j=n-m+1}^n \omega_j \right) \end{aligned} \quad (3.1.18)$$

où $g(\omega)$ est la densité d'états de phonon, et $\Xi(\omega)$ s'exprime par :

$$\Xi(\omega_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)}{\omega_i \left(1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\right)\right)}$$

Dans le cadre de notre étude sur la dynamique des composés à base de nanotubes de carbone, seules les densités d'états $g(\omega)$ résultant des contributions à un phonon corrigées du facteur de Debye Waller ont été considérées. Il est alors possible d'écrire :

$$g(\omega) = p^{1,0}(\alpha, \beta) \quad (3.1.19)$$

En pratique, les contributions à un phonon et la correction du facteur de Debye Waller sont séparées grâce au programme FITDEN5³. Celui-ci calcule la contribution des termes multiphonons jusqu'à l'ordre $n=3$, ainsi que le facteur de Debye Waller (de manière auto-consistante). Il norme enfin à l'unité la courbe après lui avoir soustrait les contributions

²Cette expression n'est rigoureusement valable que dans le cas d'un cristal monoatomique cubique de diffuseurs incohérent, et nécessite de pouvoir se placer dans l'approximation incohérente (décrite plus loin)

³développé par A.J. Dianoux et R. Currat à l'ILL

multiphonons.

D'un point de vue pratique, les quantités les plus adaptées pour décrire la dynamique des nanotubes de carbone, et qui seront utilisées dans la suite de ce manuscrit sont le facteur de structure dynamique $S(\bar{Q}, \hbar\omega)$, la densité d'états généralisée $g(\omega)$ (que l'on notera GDOS dans la suite) et la partie imaginaire de la susceptibilité notée $\omega^{-1}\chi''(\omega)$. Cette dernière quantité est reliée à $S(\bar{Q}, \hbar\omega)$ par la relation suivante [72] :

$$\omega^{-1}\chi''(\omega) \propto \frac{S(\bar{Q}, \hbar\omega)}{n(\omega, T) + 1} \quad (3.1.20)$$

où $n(\omega, T)$ représente le facteur de population des phonons (ou facteur de Bose).

Si la densité d'états généralisée est une représentation adaptée à l'observation des excitations vibrationnelles de toutes énergies dans les échantillons, on préfère utiliser la partie imaginaire de la susceptibilité pour étudier les phonons de très basse énergie ou les signaux quasi-élastiques relatifs aux mouvements diffusionnels. Toutefois, l'observation d'une excitation dans l'une de ces 3 représentations doit obligatoirement se retrouver lorsque on change de représentation.

Approximation incohérente.

L'extraction de la densité d'états des données expérimentales pour un échantillon purement cohérent s'effectue dans le cadre de l'approximation incohérente. En particulier, l'expression 3.1.18 n'est en toute rigueur valide que dans le cas d'un cristal monoatomique cubique d'un diffuseur incohérent. Dans le cas d'un diffuseur purement cohérent comme le carbone, l'approximation incohérente légitimant le formalisme employé ne peut s'appliquer que si les effets de diffusion cohérente sont moyennés. Il faut pour cela que pour un transfert d'énergie $\hbar\omega$ donné, la diffusion implique le maximum de vecteurs d'onde \vec{q} de la zone de Brillouin du cristal. Les conditions expérimentales doivent donc se rapprocher au maximum des suivantes :

- l'échantillon doit être isotrope, par exemple comme une poudre parfaite.
- pour chaque transfert d'énergie $\hbar\omega$, les vecteurs de diffusion \vec{Q} doivent être les plus grands possibles en norme, et posséder une large gamme de valeurs.

Une représentation du réseau réciproque d'un cristal cubique avec une de ses lignes isoénergétiques est donnée sur la figure 3.3 afin d'illustrer les hypothèses requises pour l'application de l'approximation incohérente. Pour un monocristal parfait et cohérent, la diffusion pour un transfert d'énergie donné $\hbar\omega$ implique une condition sur le vecteur de diffusion \vec{Q} : celui-ci doit se décomposer sous la forme d'un vecteur du réseau réciproque $\vec{\tau}$ et d'un vecteur de la première zone de Brillouin \vec{q} . Ainsi sur la figure 3.3 la diffusion n'aura lieu que pour des transferts d'énergie $\hbar\omega$ et pour des vecteurs \vec{Q} dont l'extrémité se trouve sur une surface isoénergétique (cercle sur la figure 3.3). Pour une poudre, toutes

les orientations du réseau réciproque par rapport au vecteur \vec{Q} sont possibles, de sorte que les lieux des extrémités des vecteurs \vec{Q} possibles forment un cercle de norme Q . Ce cercle intercepte beaucoup de surfaces isoénergétiques, ce qui entraîne que la diffusion a lieu pour un grand nombre de vecteurs \vec{q} , et ce d'autant plus que les dimensions de la première zone de Brillouin sont faibles par rapport aux valeurs de Q possibles pour ce transfert d'énergie. Pour un spectromètre à temps de vol, l'approximation incohérente est encore améliorée par la possibilité d'enregistrer l'intensité diffusée par un grand nombre de détecteurs situés à des angles différents, et ce pour le même transfert d'énergie. Il s'ensuit que tous les vecteurs \vec{q} appartenant à des surfaces isoénergétiques comprises dans un volume (surface sur la figure 3.3) limité par les sphères (cercles sur la figure 3.3) de rayon Q_{min} et Q_{max} -correspondant aux deux angles extrêmes de détections- vont donner lieu à de la diffusion. Ceci a pour effet de moyennner les effets de cohérence.

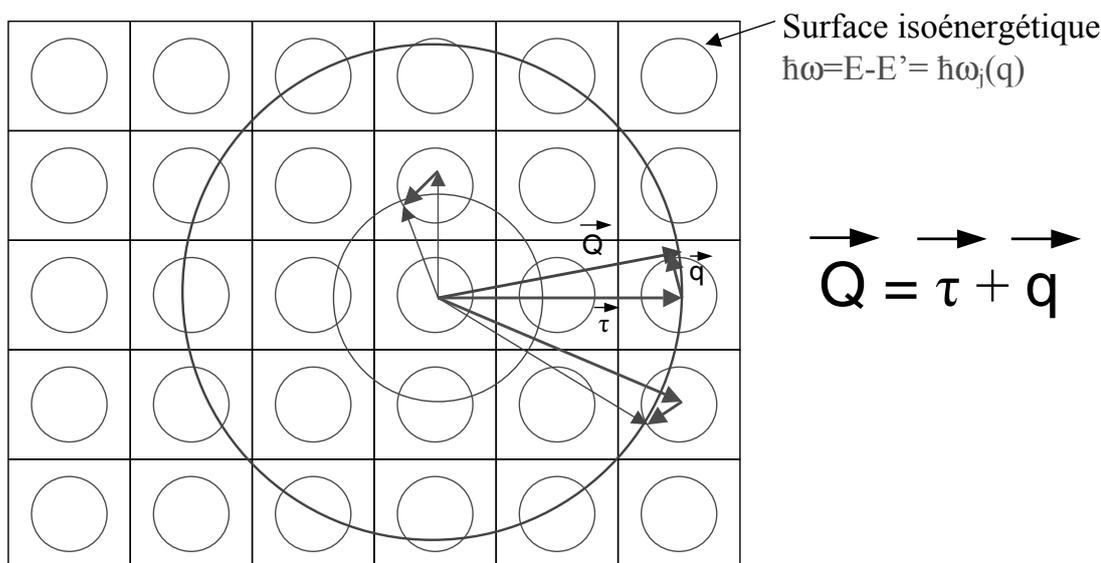


FIG. 3.3: Représentation schématique de la coupe d'un réseau réciproque tridimensionnel, avec une surface isoénergétique dans chaque zone de Brillouin. Le vecteur de diffusion \vec{Q} est décomposé en la somme d'un vecteur du réseau réciproque $\vec{\tau}$ joignant 2 centres de zones et d'un vecteur \vec{q} à l'intérieur de la zone de Brillouin.

Dans le cas des nanotubes de carbone, on peut noter que la grande valeur des paramètres de maille implique que les distances caractéristiques sont courtes dans le réseau réciproque. L'approximation incohérente s'en trouve donc justifiée, même aux faibles valeurs de $\hbar\omega$.

3.1.1.3 Résultats de diffusion inélastique des neutrons sur quelques matériaux carbonés

Au cours de cette partie, nous allons nous intéresser aux résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons sur deux des phases allotropiques du carbone : le C_{60} et les nanotubes de carbone monofeuillets.

Propriétés dynamiques du C_{60}

Bien que découverts dès 1985 [1], les C_{60} n'ont commencé à être étudiés de manière intensive qu'à partir de 1989. En effet, la mise au point d'un procédé de synthèse permettant de produire ces objets en quantités macroscopiques [73] a permis des études de ce matériau touchant à diverses branches de la physique du solide.

En particulier, les propriétés dynamiques des cristaux plastiques de C_{60} , ainsi que celles des phases polymères obtenues par dopage des C_{60} aux alcalins, ont été étudiées par diffusion inélastique et quasi-élastique des neutrons [74].

Il convient avant tout de donner une brève description de la structure atomique du C_{60} . Connue aussi sous le nom évocateur de "footballène", cette molécule comporte 60 atomes de carbone formant une cage fermée rappelant la morphologie d'un ballon de football. Plus précisément, le C_{60} possède la symétrie d'un icosaèdre tronqué (groupe ponctuel I_h), c'est à dire la plus haute symétrie moléculaire possible. A la surface du C_{60} , on compte 20 hexagones et 12 pentagones qui permettent de refermer la structure (voir la figure 3.4).

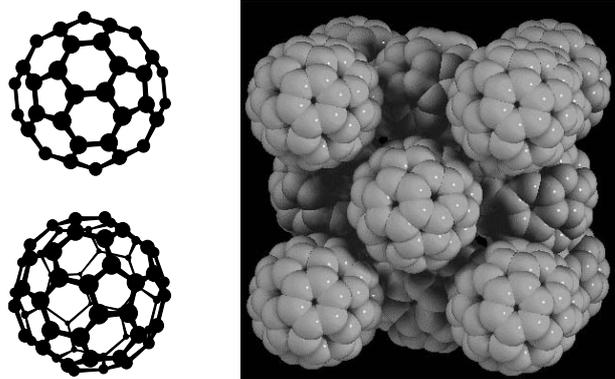


FIG. 3.4: *Gauche* : Représentations schématiques éclatées de 2 C_{60} , vus sous 2 angles différents. *Droite* : Représentation d'une maille de C_{60} en phase cubique faces centrées.

L'objectif de cette partie se limite à la description des principaux résultats obtenus sur la dynamique de quelques-unes des phases du C_{60} . En effet, le nombre important de travaux réalisés sur les différentes phases sous lesquelles peut se trouver le C_{60} ne peut qu'être brièvement résumé ici.

Phases monomères du C_{60}

A température et pression ambiante, les molécules de C_{60} cristallisent sur un réseau cubique faces centrées (dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, voir partie droite de la figure 3.4) dans une phase plastique où les C_{60} sont liés entre eux par des interactions de van der Waals. Dans cette phase plastique, les C_{60} subissent des mouvements de réorientation rapides, qui donnent lieu à des composantes quasi-élastiques dans les spectres de diffusion inélastique des neutrons.

En dessous de 255 K, les mouvement de diffusion rotationnelle des C_{60} se bloquent, et une transition vers une phase cubique simple (groupe d'espace $Pa\bar{3}$) se produit. Dans cette phase, les C_{60} présentent un ordre orientationnel, et leurs mouvements de diffusion rotationnelle laissent la place à des oscillations autour des principaux axes de symétrie des cages : on parle de *librations* des C_{60} .

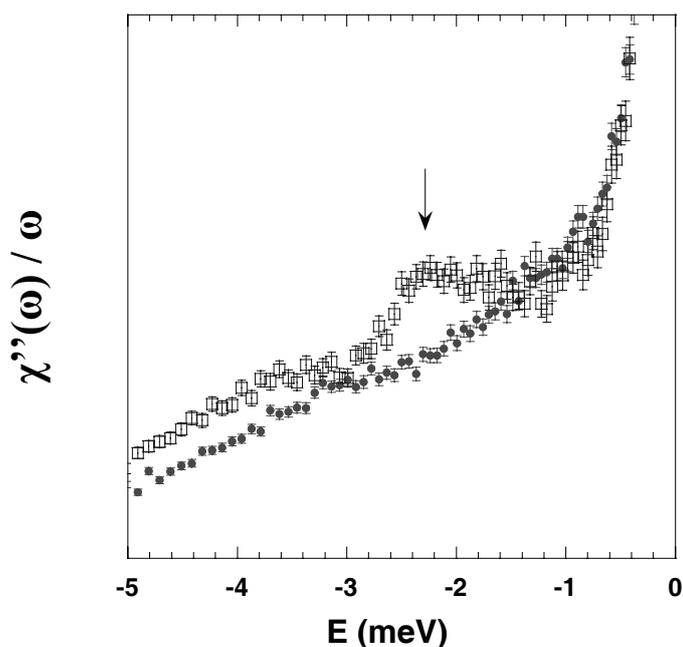


FIG. 3.5: Parties imaginaires de la susceptibilité d'une poudre de C_{60} monomères à $T=300$ K (ronds pleins) et $T=200$ K (carrés ouverts) *e.g.* en dessus et en dessous de la température de transition de phase de l'échantillon. La flèche indique un mode de libration des C_{60} à 2.3 meV. L'échelle d'énergie est graduée en valeurs négatives car on enregistre le spectre du côté annihilation de phonons.

La figure 3.5 montre l'évolution des spectres quasi-élastiques aux petites énergies lors d'une descente en température passant par la température de transition désordre/ordre orientationnel.

Pour une température de 300 K, on n'observe aucune singularité dans la partie basse fréquence (entre 0 et 5 meV) du spectre. Seul un élargissement d'origine quasi-élastique du pic élastique provenant des mouvements de rotation diffusionnelle des C_{60} est clairement visible. Par contre, lorsque l'on refroidit l'échantillon à 200 K, c'est-à-dire en dessous de la température de transition de phase, on voit apparaître un pic à environ 2.3 meV, tandis que le signal quasi-élastique disparaît. Cette évolution du profil de $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ s'explique par la transformation des mouvements de diffusion rotationnelle des C_{60} en modes de libration dont l'énergie est mesurée à 2.3 meV.

Il est intéressant de regarder la densité d'états de phonons d'un échantillon de C_{60} en phase cubique faces centrées. Celle-ci est représentée sur la figure 3.6 pour une température de 300 K.

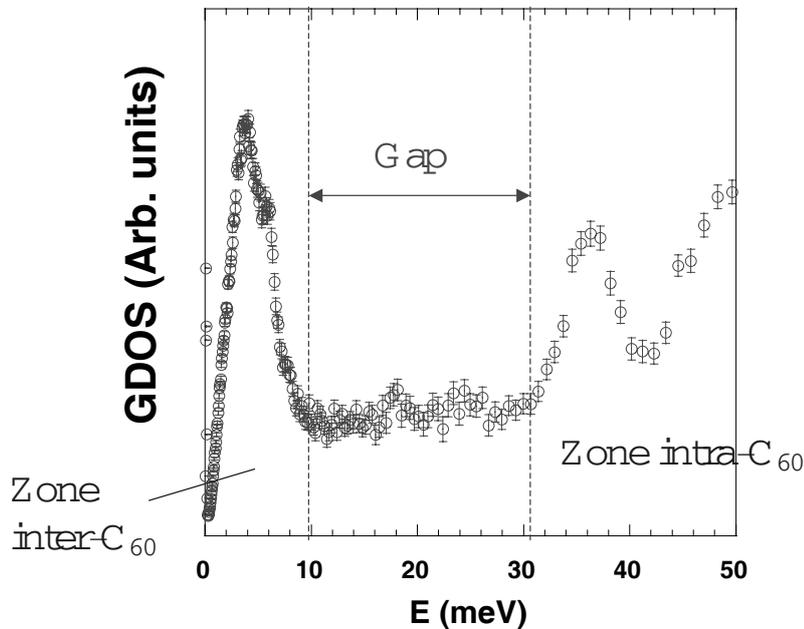


FIG. 3.6: Densité d'états de phonons généralisée d'un échantillon de C_{60} monomères à $T=300$ K. La masse d'échantillon est ici d'environ 250 mg.

Cette densité d'états de phonons est tirée d'une expérience réalisée sur le spectromètre IN6 (ILL, Grenoble). Comme la résolution de cet appareil décroît rapidement lorsque l'on considère des énergies d'excitations supérieures à 50 meV, nous ne présentons ici qu'une gamme d'énergie inférieure à cette valeur. Toutefois, celle-ci se révèle être la plus caractéristique de la phase et permet donc de sonder très sensiblement les interactions intermoléculaires comme nous allons le voir par la suite.

On distingue en effet plusieurs zones que l'on se propose de détailler ici :

- Entre 8 et 32 meV, on distingue une zone dans laquelle aucun pic n'est visible. Comme des excitations sont détectées de part et d'autre de cette zone, on convient de l'appeler par la suite le *gap*.
- Au delà de 32 meV, on voit apparaître plusieurs pics (jusqu'à des énergies de l'ordre de 250 meV) correspondant à des vibrations au cours desquelles les cages de C_{60} subissent une déformation périodique. On qualifie ces modes de vibrations d'*intra-moléculaires*. Le mode de plus faible énergie est visible sur la figure 3.6 autour de 34 meV, et des calculs de dynamique des réseaux [75] ont permis de lui attribuer la symétrie $H_g(1)$. Au cours de cette vibration, la cage de C_{60} s'aplatit jusqu'à adopter une forme ovoïde avant de revenir à sa forme quasi-sphérique [76].
- Pour des énergies inférieures à $\simeq 8$ meV, on constate que d'autres modes de vibrations existent. Ces modes de basse énergie impliquent des mouvements d'ensemble des C_{60} au cours desquels les cages ne sont pas déformées. On qualifie ces modes d'*inter-moléculaires*; ils consistent en des librations et des translations d'ensemble de la molécule de C_{60} autour d'une position d'équilibre.

Les forces de rappel entrant en jeu dans les vibrations intra-moléculaires sont issues principalement des liaisons covalentes entre les atomes de carbone à la surface des C_{60} , alors que les vibrations inter-moléculaires impliquent des forces découlant des interactions de van der Waals entre cages, beaucoup plus lâches. Ces valeurs de forces expliquent que les deux groupes d'excitations apparaissent dans des domaines de fréquence distincts et séparés par une zone de *gap* ne permettant pas de couplage entre les modes. En ce sens, le cristal de C_{60} dans sa phase cubique est un cristal moléculaire modèle.

Phases polymères du C_{60}

Il est maintenant bien établi qu'un grand nombre de traitements (chimiques, mécaniques, photoélectriques ...) permettent de synthétiser de nombreuses autres phases du C_{60} . En particulier, des traitements sous haute pression et haute température (HPHT) ont permis de synthétiser des phases polymères du C_{60} dans lesquelles les cages sont liées par un nombre variable de liaisons covalentes. Plus exactement, les C_{60} forment entre eux de une à six liaisons de type "cycloadditions [2+2]", dans lesquelles les doubles liaisons séparant deux hexagones à la surface de deux C_{60} adjacents se font face et donnent lieu à deux liaisons C-C inter-cages. Des exemples de ces cycloadditions peuvent être observés sur la figure 3.7, qui présente l'arrangement de C_{60} polymérisés dans différentes structures.

Dans la phase orthorhombique, chaque C_{60} compte 2 cycloadditions et des chaînes de C_{60} polymères unidimensionnelles sont ainsi formées. C'est l'arrangement dans l'espace de ces chaînes les unes par rapport aux autres qui définit le système cristallin orthorhombique et le groupe d'espace $Pmnn$. Dans le cas des phases tétraogonales et rhomboédriques, le nombre de cycloadditions par C_{60} est respectivement de 4 et 6, et le groupe d'espace $P\frac{4_2}{m}mc$ et $R3m$. Dans ces phases, il est à noter que les C_{60} liés de façon covalente forment

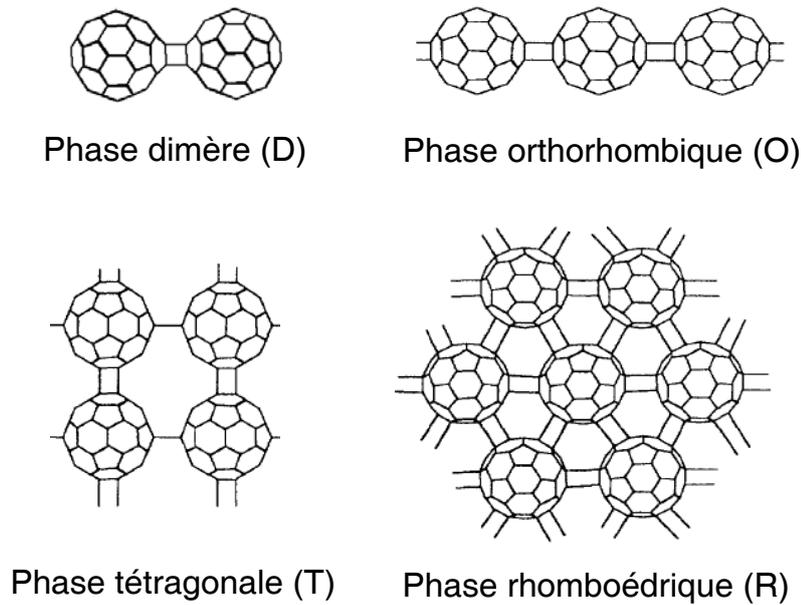


FIG. 3.7: Représentations schématiques des structures des phases polymères du C_{60} .

un réseau bidimensionnel plan. Enfin, les C_{60} de la phase dimère ne comptent qu'une cycloaddition par cage, et le cristal est cubique faces centrées, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Plus d'informations sur les conditions d'obtention de ces phases et sur la détermination de leur structure cristallographique peuvent être trouvées dans les références [77] et [78].

L'amélioration des procédés de synthèse de ces phases polymères du C_{60} a permis d'obtenir des quantités importantes de chacune des phases présentées dans le paragraphe précédent, avec un haut degré de pureté [79]. Ces deux conditions ont rendu possible l'étude de la dynamique de chacune des phases polymères par diffusion inélastique des neutrons.

La première étude des phases de C_{60} obtenues sous HPHT a été publiée en 1996 par A. Kolesnikov [80]. Ce travail a permis d'identifier des modes de vibrations spécifiques aux phases polymères des C_{60} . Toutefois, la pureté de la phase étudiée n'était pas comparable à celle des phases présentées ci-dessus. Ainsi, il n'était pas possible d'attribuer précisément à une structure cristalline les excitations vibrationnelles détectées. La figure 3.8 est extraite de la référence [80] et illustre les différences entre les densités d'états d'une phase monomère et d'une phase polymère mixte.

On retrouve dans la GDOS de la phase monomère les excitations inter-moléculaires pour des énergies inférieures à 8 meV, puis le gap qui s'étend jusqu'à environ 32 meV. On peut constater que la GDOS de l'échantillon polymérisé présente un profil tout à fait différent :

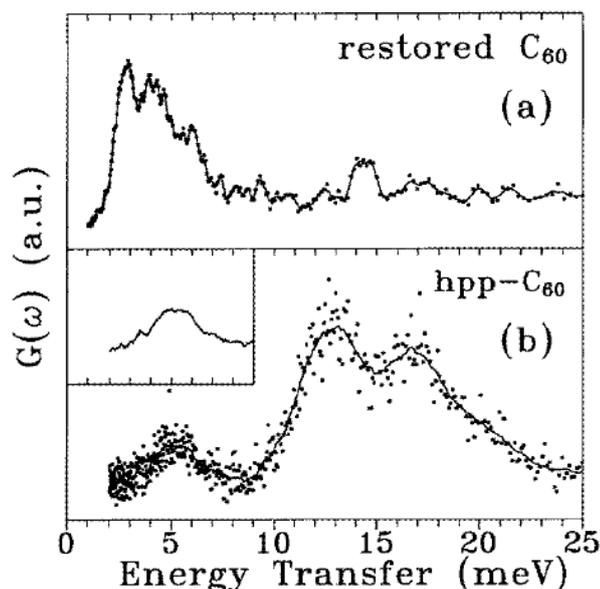


FIG. 3.8: Densités d'états de phonons : *a)* d'une poudre de C_{60} monomères, à 77 K, et *b)* d'une poudre de phases polymères du C_{60} obtenue sous HPHT, à 25 K . D'après la référence [80]

1. on voit apparaître dans la zone de gap une double contribution à $\simeq 13$ meV et $\simeq 17$ meV dans le cas des phases polymères. L'énergie de ces phonons suggère des excitations intermédiaires entre les modes inter-moléculaires et intra-moléculaires décrits précédemment. Plus précisément, on peut attribuer ces modes à des vibrations inter-moléculaires (e.g. la cage des C_{60} ne se déforme pas pendant la vibration), mais dans lesquelles les C_{60} impliqués sont liés par des cycloadditions. Cette zone est donc caractéristique de la phase polymère considérée. La densité de modes dans cette région ainsi que la position des principales singularités des spectres varie fortement de la phase dimère à la phase orthorhombique (1 ou 2 cycloadditions par C_{60}). On s'attend ainsi à de plus grands changements encore pour les réseaux de polymères plus fortement interconnectés (respectivement 4 et 6 cycloadditions par C_{60} pour les phases tétraogonales et rhomboédriques).
2. on observe un décalage de la fréquence des modes de plus basse énergie vers les hautes énergies dans le cas des phases polymérisées. En effet, la triple contribution à 2.8, 4.3 et 6 meV visible dans la poudre de monomères est remplacée par un pic mal défini et centré autour de 6 meV. Il faut en outre signaler que l'intensité de ce massif par rapport à celle des excitations intramoléculaires diminue (non montré sur la figure 3.8). Cette évolution du profil de GDOS peut être interprétée de la manière suivante : dans la phase monomère, on a vu que tous les modes inter-moléculaires présentaient une énergie inférieure à 8 meV ; la polymérisation des C_{60} a pour effet d'accroître la fréquence de ces excitations, mais dans des proportions différentes.

Ainsi, l'énergie des modes de libration autour de l'axe des liaisons inter- C_{60} n'est pas fortement augmentée et reste en dessous de 8 meV. Par contre, les modes de translations longitudinaux, ainsi que certaines librations autour d'axes perpendiculaires aux liaisons inter- C_{60} se trouvent déplacés de manière importante, et apparaissent dans la zone de gap, comme décrit dans le paragraphe précédent.

D'une phase polymère à l'autre, il est évident que les différences de connectivité des C_{60} engendrent des variations dans le profil des densités d'états à basse énergie. Nous avons étudié ces différences sur les phases polymères pures qui ont été présentées plus haut [79] par diffusion inélastique des neutrons, en utilisant le spectromètre à temps de vol Mibémol et le spectromètre 3 axes 4F2, du LLB à Saclay. Les résultats apparaissent dans la figure 3.9, qui est issue de la référence [81].

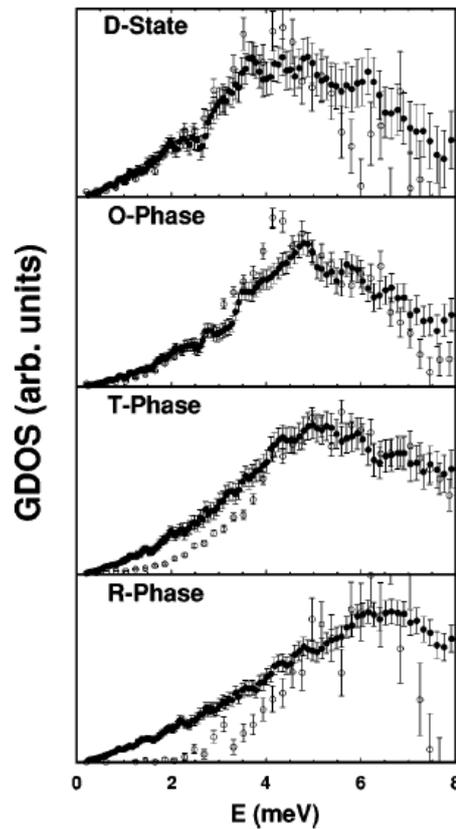


FIG. 3.9: Densités d'états de phonons aux basses énergies de différentes phases polymères du C_{60} . *Du haut vers le bas* : Phase dimère (D), phase orthorhombique (O), phase tétragonale (T) et phase rhomboédrique (R). Les ronds ouverts représentent les données issues du spectromètre 3 axes et les ronds pleins celles issues du spectromètre à temps de vol.

On peut observer que l'augmentation du nombre de cycloadditions par C_{60} s'accompagne d'un déplacement du poids spectral vers les hautes énergies. Située autour de 4

meV dans la phase D où les C_{60} ne comportent qu'une liaison, l'énergie moyenne des excitations intermoléculaires passe à 4.5 meV dans la phase O (2 cycloadditions par C_{60}), ensuite à 5.5 meV dans la phase T (4 cycloadditions par C_{60}) et enfin 6.5 meV dans la phase R (6 cycloadditions par C_{60}).

Bien que ce comportement puisse s'expliquer intuitivement par une rigidification progressive de la structure, une simulation des densités d'états de phonons est nécessaire afin de parfaitement comprendre l'origine de chacune des contributions observées. Ces calculs sont actuellement en cours au laboratoire.

En résumé, il est important de garder à l'esprit que la partie basse énergie de la densité d'états est une zone capitale pour l'étude des composés à base de C_{60} . En effet, la position des modes intermoléculaires dans la gamme d'énergie [0 - 8 meV] et dans le gap renseigne sur la nature de la phase étudiée. On utilisera ces résultats dans le cadre de notre étude sur la dynamique des peapods.

Propriétés dynamiques des nanotubes de carbone monofeuillets

Dans cette partie, nous allons donner les principaux résultats qui ont été obtenus au sujet de la dynamique des nanotubes de carbone monofeuillets obtenus par diffusion inélastique des neutrons. Ces travaux ont été obtenus au cours de la thèse de S. Rols [28]. Le modèle de dynamique des réseaux qui a été utilisé afin de calculer les courbes de dispersion des nanotubes de carbone ainsi que les densité d'états de phonon n'est pas abordé dans cette partie, car il sera développé en détail dans le cas plus spécifique des nanotubes de carbone bifeuillets. Les résultats présentés ici permettent toutefois d'appréhender les principales caractéristiques des propriétés dynamiques des nanotubes de carbone.

L'obtention de données vibrationnelles sur les nanotubes de carbone monofeuillets en utilisant la diffusion inélastique des neutrons a longtemps été rendue difficile par la présence de nombreuses impuretés (catalyseurs métalliques, graphite, coques graphéniques,...) dans les échantillons massifs. De plus, la dispersité des diamètres et des hélicités des nanotubes produits constitue une difficulté supplémentaire puisque les contributions de chacune des espèces s'ajoutent dans la réponse de l'échantillon. Au final, les excitations sont moyennées et il est très difficile d'exploiter les densités d'états de phonons obtenues.

Nous nous intéressons donc essentiellement dans cette partie aux résultats des calculs de dynamique des réseaux qui ont permis de définir l'énergie des excitations attendues dans les SWNT. Comme il existe un très grand nombre d'hélicités possibles pour les nanotubes de carbone produits par arc électrique, nous ne pouvons pas réaliser ce travail sur chaque structure. Du fait de ses dimensions compatibles avec celles déterminées expérimentalement par microscopie électronique et/ou spectroscopie Raman, il a été choisi de traiter le cas des nanotubes (10,10), qui présentent en outre l'avantage de comporter un nombre réduit d'atomes dans leur maille (40 atomes de carbone par maille). Les calculs de diagonalisation de la matrice dynamique s'en trouvent accélérés.

Considérons tout d'abord quelques modes propres obtenus en centre de zone de Brillouin

pour des nanotubes (10,10) isolés et en faisceaux. Nous illustrons ces modes en montrant les vecteurs propres obtenus à l'issue de la diagonalisation de la matrice dynamique du système. Les constantes de forces utilisées afin de calculer la matrice dynamique des SWNT sont de 2 formes :

1. Les interactions entre atomes de carbone à la surface d'un même tube sont modélisées à partir des constantes de forces du graphite, ajustées de manière à prendre en compte la courbure du plan [82].
2. Dans le cas des faisceaux de nanotubes, on doit en plus prendre en compte les interactions entre atomes de carbone à la surface de 2 tubes juxtaposées. La nature de ces interactions étant de van der Waals, on convient d'utiliser un potentiel de Lennard-Jones en $4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$. Les valeurs de ϵ et σ sont respectivement de 2.964 meV et 3.407 Å. Elles ont été choisies dans la littérature pour leur aptitude à rendre compte avec succès des interactions entre molécules de C₆₀ en phase solide et entre plans de graphite.

La figure 3.10 donne quelques exemples de modes de vibration ainsi que leurs énergies correspondantes, pour des SWNT (10,10) et (9,9) isolés et en faisceaux. Les nanotubes sont ici représentés en section transversale, et les flèches indiquent la direction et l'amplitude des mouvements de chacun des atomes de carbone pendant la vibration.

Pour un nanotube isolé, il est évident que le premier mode présenté sur la figure 3.10 présente une énergie nulle puisque il s'agit en fait de la libre rotation du tube autour de son axe. Aucune force de rappel n'est exercée dans ce cas puisque le tube n'est supposé avoir aucune interaction avec son environnement. Ce n'est plus le cas pour la configuration en faisceaux, où les autres nanotubes du faisceaux exercent une force par l'intermédiaire des interactions de van der Waals qui a pour effet de transformer la libre rotation en un mode de libration.

On peut également noter que les premiers modes de vibration des nanotubes de carbone impliquent des déformations radiales qui entraînent un aplatissement du nanotube. La faible énergie à laquelle apparaît le premier mode optique (2.7 meV) est révélatrice de la relative souplesse des nanotubes de carbone dans leur direction radiale, qui contraste nettement avec leur rigidité suivant la direction longitudinale. En effet, les modes impliquant des déplacements atomiques le long de la surface du tube surviennent à des énergies plus élevées.

Parmi les modes actifs en Raman, le mode d'énergie 183 cm⁻¹, de symétrie A_{1g}, est connu sous le nom de mode de respiration radiale (en anglais *Radial Breathing Mode RBM*) en raison du gonflement périodique de la section transversale du tube au cours du mouvement vibratoire, qui rappelle celui de la respiration. Ce mode est très utilisé en spectroscopie Raman afin de caractériser les SWNT car son énergie ν est reliée par une loi de puissance assez simple au diamètre d du SWNT. Toutefois une telle relation dépend fortement de l'environnement du tube. Un travail récent mené au laboratoire a permis de donner l'expression de cette loi pour des nanotubes isolés suspendus, grâce au couplage du Raman avec des mesures de diffraction électronique [83]. Dans le cas des nanotubes en faisceaux,

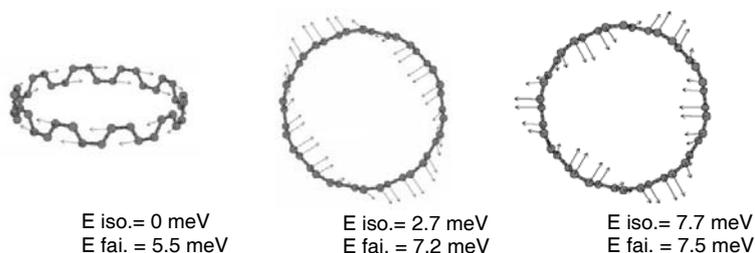
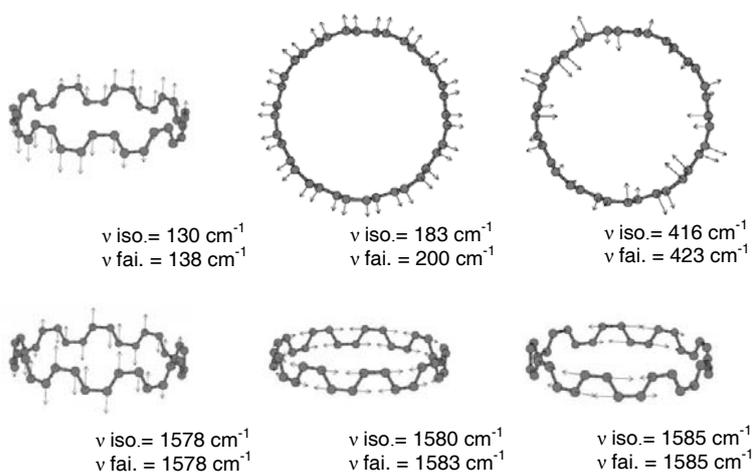
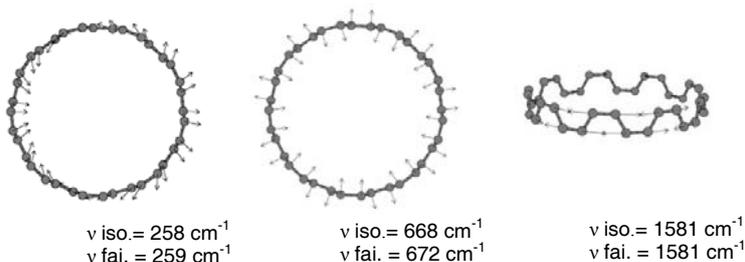
Trois premiers modes optiques d'un (10,10)

Quelques modes actifs en Raman d'un (9,9)

Quelque modes actifs en infra-rouge d'un (9,9)


FIG. 3.10: Trois premiers modes de vibration optiques d'un nanotube (10,10), et quelques modes actifs en Raman et en infra-rouge d'un nanotube (9,9), avec leur énergie de vibration dans les cas isolé et en faisceaux. Pour les 3 premiers modes optiques, l'énergie est donnée en meV, tandis que pour les modes actifs en Raman et en infra-rouge, l'énergie est donnée en cm^{-1} (unité la plus couramment employée par les spectroscopistes).

on peut citer la relation phénoménologique issue de la référence [84] :

$$\nu(cm^{-1}) = \frac{238}{d(nm)^{0.93}} \quad (3.1.21)$$

D'autres informations peuvent être tirées des modes à plus haute fréquence actifs en Raman (dits *mode tangentiels TM* du fait du déplacement des atomes de carbone à la surface du tube). En effet, ces modes sont sensibles à d'éventuels transferts de charge entre des espèces insérées dans les faisceaux et les SWNT eux-mêmes. Un exemple sera donné plus loin sur l'insertion d'iode dans les échantillons de nanotubes de carbone bifeuillets.

Afin de calculer les courbes de dispersion des SWNT, ainsi que leur densité d'états de phonons, on s'est placé dans un modèle atomique harmonique sans découplage entre les mouvements d'ensemble des tubes et les mouvements des atomes. On suppose ces derniers oscillatoires autour de leur position d'équilibre et décrits par une onde de Bloch tenant compte de la périodicité du système. On diagonalise donc la matrice de Fourier du système pour différentes valeurs d'un vecteur \vec{q} appartenant à la première zone de Brillouin du système. Si l'objet étudié consiste en un SWNT isolé, alors la zone de Brillouin est unidimensionnelle. Par contre, dans le cas d'un faisceau de nanotubes on considèrera une zone de Brillouin tridimensionnelle prenant en compte le réseau hexagonal des tubes dans le faisceau. Une illustration est donnée sur la figure 3.11.

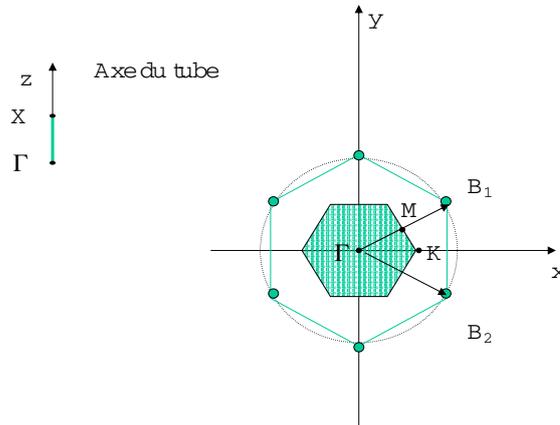


FIG. 3.11: *A gauche* : Projection de la première zone de Brillouin d'un échantillon de nanotubes de carbone dans la direction colinéaire à l'axe du tube. Pour un nanotube isolé, la première zone de Brillouin se restreint à ce domaine unidimensionnel. *A droite* : Projection de la première zone de Brillouin dans le plan perpendiculaire à l'axe des tubes. \mathbf{B}_1 et \mathbf{B}_2 représentent les vecteurs de base du réseau triangulaire des nanotubes dans le faisceau. Le point Γ représente le centre de zone, et les points X , K et M correspondent à des points en bord de zone dans les directions de haute symétrie.

Considérons tout d'abord la figure 3.12 montrant les courbes de dispersion et la densité d'états de phonons calculées d'un nanotube armchair (10,10) isolé, d'un nanotube zigzag (17,0) et d'un nanotube chiral (8,2), respectivement de diamètre 13.56 Å, 13.30 Å et 7.2 Å. On peut voir sur la figure 3.11 que la première zone de Brillouin se réduit au segment ΓX porté par l'axe z du réseau réciproque, colinéaire à l'axe du nanotube. Les densités d'états sont obtenues en projetant les courbes de dispersion suivant cette direction.

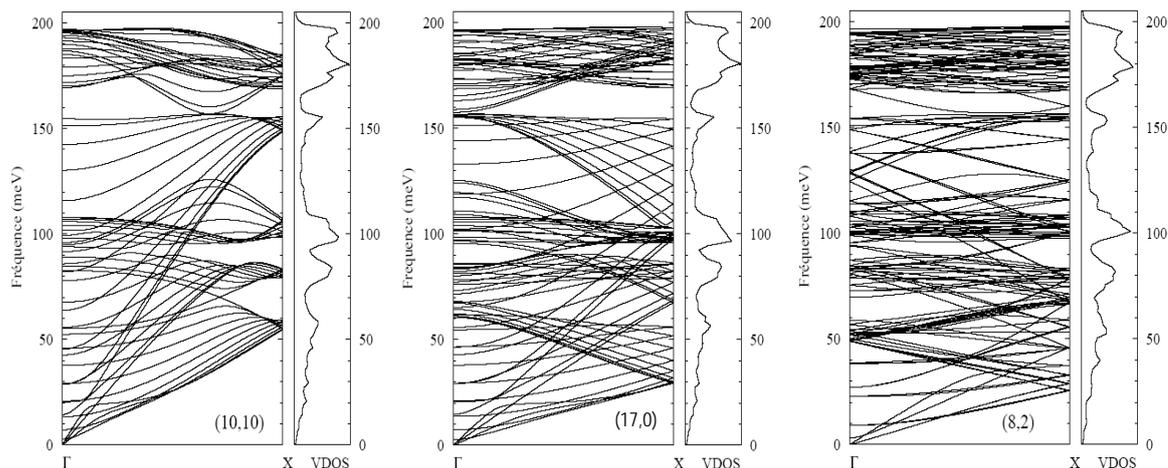


FIG. 3.12: Courbes de dispersion et densités d'états de phonons de nanotubes de carbone monofeuillets isolés : à gauche : (10,10) ; au centre : (17,0) ; à droite : (8,2).

On constate de manière générale que les courbes de dispersion des nanotubes de carbone sont complexes, et même qu'elles le deviennent de plus en plus à mesure que la symétrie du SWNT considéré diminue. Les différences d'allure de ces courbes sont nettes d'une hélicité à l'autre, et sont les plus marquées dans la zone d'énergie allant de 50 à 200 meV. Concernant la zone de basse énergie (≤ 50 meV), il a été montré que le profil des courbes de dispersion dépendait essentiellement du diamètre des nanotubes. Les modes qui apparaissent à énergie nulle en centre de zone sont des modes de translation ou de rotation (voir figure 3.10) d'ensemble des nanotubes de carbone. On en compte 4 qui peuvent se répartir de la manière suivante :

- 2 modes transverses dégénérés associés aux mouvements des atomes perpendiculairement à l'axe du tube. Lorsque l'on s'éloigne du centre de zone, ils donnent la branche dite "transverse acoustique" (TA).
- 1 mode associé aux mouvements des atomes le long de l'axe du tube, qui donne naissance à la branche "longitudinale acoustique" (LA). La pente de cette branche est plus importante que celle de la branche TA puisque le déphasage des mouvements atomiques longitudinaux entraîne des contraintes beaucoup plus importantes que dans la direction transverse.

- 1 mode associé à la libre rotation du tube. Ce mode n'est acoustique que dans le cas d'un nanotube isolé, puisque la présence d'autres tubes au sein d'un faisceau transforme cette rotation en libration.

Si on s'intéresse à l'allure de la densité d'états de phonons (qui est la quantité à laquelle on a accès expérimentalement), on peut se rendre compte que les profils sont similaires d'un tube à l'autre pour les énergies supérieures à 50 meV. En effet, on trouve dans les 3 densités d'états présentées sur la figure 3.12 des massifs à 60, 85, 100, 155 meV, ainsi qu'une large contribution s'étendant de 170 à 200 meV. Ce profil est très similaire à celui de la densité d'états de phonons calculé dans le graphite en utilisant la même méthode [85].

Cependant, le profil de la densité d'états des nanotubes de carbone à basse énergie est très différent du cas du graphite. La faible dispersion des modes de basse énergie au voisinage du centre de zone entraîne l'apparition dans la densité d'états de pics dyssymétriques (profil en dents de scie) dont la position dépend fortement du diamètre des tubes. Ces pics sont associés aux *singularités de van Hove* et reflètent la nature unidimensionnelle des nanotubes de carbone.

On considère ensuite la densité d'états d'un faisceau de nanotubes de carbones mono-feuillets. La figure 3.13 présente les courbes de dispersion d'un faisceau infini de nanotubes (10,10) et la densité d'états de phonons dans la gamme des énergies inférieures à 50 meV.

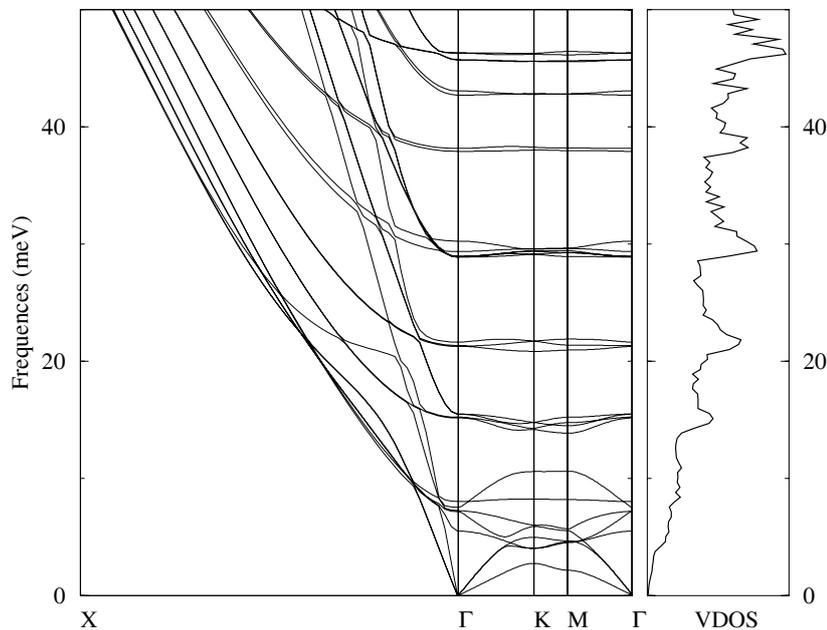


FIG. 3.13: Courbes de dispersion et densités d'états de phonons de nanotubes de carbone mono-feuillets (10,10) en faisceaux.

On peut observer que les courbes de dispersion des premiers modes optiques sont très

peu dispersives suivant les directions contenues dans le plan perpendiculaire à l'axe des nanotubes. Comme la densité d'états résulte du calcul des énergies des modes en un grand nombre de points répartis de manière uniforme dans la totalité de la première zone de Brillouin, on comprend pourquoi apparaissent les pics observés dans la densité d'états. On peut également vérifier qu'il n'y a plus que 3 branches acoustiques dans ce système (2 branches TA dégénérées et 1 branche LA), la libre rotation du nanotube autour de son axe ayant été remplacée par un mode optique de libration.

Nous nous limitons à ces résultats généraux obtenus par le calcul sur la dynamique des nanotubes de carbone monofeuillets car nous pensons qu'ils représentent une base utile à la compréhension des propriétés vibrationnelles des objets étudiés dans le cadre de cette thèse. Nous ne nous intéressons pas ici aux résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de SWNT dans la littérature car de telles données ont été réalisées lors de l'étude des peapods, et seront présentées dans la suite de ce manuscrit.

En résumé, les nanotubes de carbone monofeuillets présentent un spectre en densité d'état dont l'intensité est répartie dans tout le domaine de fréquence. En particulier -et contrairement aux phases monomères des C_{60} - aucune séparation claire des modes de vibration d'origine inter-moléculaire des modes d'origine intra-moléculaire n'est visible. Ces caractéristiques sont à relier à la géométrie particulière des nanotubes pour lesquels des modes optiques de déformations sont calculés à des fréquences de l'ordre de 2.5 meV, c'est à dire intervenant dans un domaine de fréquence où interviennent des modes de vibration inter-tubes. De même, les contributions des premiers modes optiques des nanotubes en centre et en bord de zone de Brillouin apparaissent comme des singularités de faible intensité dans la densité d'état. Une des raisons en est la très forte dispersion de ces modes de basse fréquence le long de l'axe principal des nanotubes. Ajoutée à une distribution de taille, ces modes n'ont que très peu de chances d'être observés comme des pics dans la densité d'état. Cela laisse ainsi une zone dans laquelle on peut espérer observer les modes des C_{60} .

3.1.2 Spectroscopie Raman

Bien que la spectroscopie Raman constitue une des méthodes les plus couramment employées pour caractériser les nanotubes de carbone, nous ne nous consacrerons pas ici à une description précise de la théorie qui sous-tend cette technique, et nous nous contenterons de donner les principales caractéristiques des spectres Raman des nanotubes de carbone. Le lecteur pourra s'il le souhaite trouver une information complète sur la spectroscopie Raman dans les ouvrages de références [86, 87], ou encore consulter l'annexe A en français de la thèse de N. Bendiab [29].

3.1.2.1 Généralités

La découverte de l'effet Raman date de 1928, lorsque Raman et Krishnana ont observé qu'une très faible fraction de la lumière diffusée par un liquide subissait un glissement de fréquence. D'une manière générale, lorsqu'une onde monochromatique de fréquence ω_0 frappe un matériau, ce dernier diffuse de la lumière. Celle-ci peut se décomposer comme

suit :

- Une composante de même fréquence ω_0 que l'onde incidente. On parle de diffusion Rayleigh ou élastique.
- Des composantes de fréquences différentes de ω_0 : $\omega_0 - \omega_m$ et $\omega_0 + \omega_m$. On parle de diffusion inélastique.

La partie inélastique de la diffusion peut à son tour être séparée en 2 contributions : la diffusion Brillouin et la diffusion Raman selon l'origine des phonons intervenant dans le processus de diffusion. La diffusion Brillouin met en effet en jeu des phonons acoustiques, et les déplacements en fréquence par rapport à l'onde incidente sont alors de l'ordre de 1 cm^{-1} . La diffusion Raman concerne les phonons optiques inter-moléculaires ($1\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$) et les vibrations des atomes dans les molécules ($200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$).

On notera ici que l'unité utilisée par les spectroscopistes est le cm^{-1} , qui correspond en toute rigueur à un nombre d'onde. Toutefois l'usage a consacré l'emploi du cm^{-1} pour parler des fréquences, et nous respecterons ici cette habitude.

La diffusion Raman contient une partie à $\omega_0 - \omega_m$ appelée diffusion Raman Stokes (l'onde incidente perd de l'énergie dans le milieu : création de phonon) et une autre partie à $\omega_0 + \omega_m$ appelée diffusion Raman anti-Stokes (l'onde incidente gagne de l'énergie après interaction avec le milieu : annihilation de phonon). La mesure d'une raie Raman permet potentiellement d'accéder à certaines informations :

- sa position donne directement la fréquence du phonon mis en jeu.
- sa largeur renseigne sur l'anharmonicité du phonon.
- son intensité traduit l'importance de la variation de la polarisabilité sous l'effet du phonon, et éventuellement les effets de résonance.
- sa polarisation renseigne sur la symétrie du phonon concerné.
son profil renseigne sur la présence ou non de désordre, et sur l'existence de couplages particuliers.

3.1.2.2 Quelques bases théoriques

Des formalismes classiques et quantiques peuvent être utilisés pour présenter la théorie de la diffusion Raman. Toutefois, l'origine de la radiation diffusée y est toujours le dipôle électrique oscillant induit au sein du matériau par le champ électrique de la radiation incidente.

Dans un formalisme classique, le moment dipolaire électrique induit par le champ électrique \vec{E} de la radiation incidente de fréquence ω_0 s'écrit :

$$\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2 + \vec{P}_3 + \dots$$

avec :

$$\vec{P}_1 = \alpha \cdot \vec{E} \quad \alpha = \text{tenseur de polarisabilité électronique} \quad (3.1.22)$$

$$\vec{P}_2 = \frac{1}{2} \beta \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \quad \beta = \text{tenseur d'hyperpolarisabilité} \quad (3.1.23)$$

$$\vec{P}_3 = \frac{1}{6} \gamma \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \quad \gamma = \text{second tenseur d'hyperpolarisabilité} \quad (3.1.24)$$

Dans le cadre la diffusion Raman du premier ordre, on arrête le développement au premier terme. La polarisabilité électronique dépend des positions relatives des noyaux et des électrons. En particulier, si les noyaux vibrent à une fréquence ω_m associée à une coordonnée normale Q_m , alors le tenseur α est une fonction de Q_m . Pour des amplitudes faibles, chaque élément du tenseur de polarisabilité peut se développer comme :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m + \dots \quad (3.1.25)$$

soit :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha' Q_m \quad (3.1.26)$$

α' a pour éléments de matrice les α'_{ij} définis tels que :

$$\alpha'_{ij} = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right)_0 \quad (3.1.27)$$

où l'indice 0 indique que l'on prend les valeurs des dérivations aux positions d'équilibre.

On considère que le champ électrique dépend du temps selon :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.1.28)$$

et les atomes ont un mouvement harmonique au sein du matériau, de sorte que sa coordonnée normale s'écrit :

$$Q_m = (Q_m)_0 \cos(\omega_m t + \phi_m) \quad (3.1.29)$$

On obtient alors que le moment dipolaire peut s'écrire :

$$\vec{P} = \vec{P}(\omega_0) + \vec{P}(\omega_0 - \omega_m) + \vec{P}(\omega_0 + \omega_m) \quad (3.1.30)$$

où :

$$\vec{P}(\omega_0) = \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \quad \text{diffusion Rayleigh} \quad (3.1.31)$$

$$\vec{P}(\omega_0 - \omega_m) = \frac{1}{2} \alpha'(Q_m)_0 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 - \omega_m)t - \phi_m) \quad \text{diffusion Raman Stokes} \quad (3.1.32)$$

$$\vec{P}(\omega_0 + \omega_m) = \frac{1}{2} \alpha'(Q_m)_0 \vec{E}_0 \cos((\omega_0 + \omega_m)t + \phi_m) \quad \text{diffusion Raman anti - Stokes} \quad (3.1.33)$$

On peut constater que l'existence d'un effet Raman est conditionnée par :

$$\alpha'_{ij} = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_m} \right)_0 \neq 0 \quad (3.1.34)$$

Cette règle de sélection implique que les modes actifs en Raman doivent présenter une symétrie bien définie.

Finalement, on peut s'apercevoir que le formalisme classique développé ici permet de comprendre l'origine de la diffusion Raman, et de voir que la position des raies en fréquence donne directement la fréquence de vibration du mode correspondant. Toutefois, il ne permet ni d'accéder à la compréhension du rapport d'intensité des raies Stokes et anti-Stokes, ni de comprendre les phénomènes de résonance survenant lorsque l'énergie d'excitation est proche d'une énergie de transition électronique. Ces derniers points nécessitent une approche quantique de l'interaction rayonnement matière qui ne sera pas développée ici.

3.1.2.3 Spectre Raman des nanotubes de carbone

Les énergies d'excitation utilisées en spectroscopie Raman étant proches des énergies de transition électronique dans les nanotubes de carbone, la diffusion Raman dans ces objets est dite de résonance. Ainsi, suivant la longueur d'onde utilisée pour étudier un échantillon, les nanotubes dont la réponse est exaltée par résonance ne sont pas les mêmes. Il s'ensuit que le profil du spectre Raman d'un même échantillon varie selon la longueur d'onde excitatrice utilisée : on peut parler de photosélection des nanotubes.

Le diagramme de Kataura présenté sur la figure 3.14 permet de connaître, pour chaque longueur d'onde, quels sont les tubes en résonance. La gamme de diamètres des tubes produits par arc électrique a été indiquée sur ce diagramme par 2 traits verticaux en pointillés. On constate que lorsque l'on utilise un laser d'énergie 2.41 eV comme source d'excitation, les nanotubes qui répondent majoritairement sont semi-conducteurs. Par contre, lorsqu'un

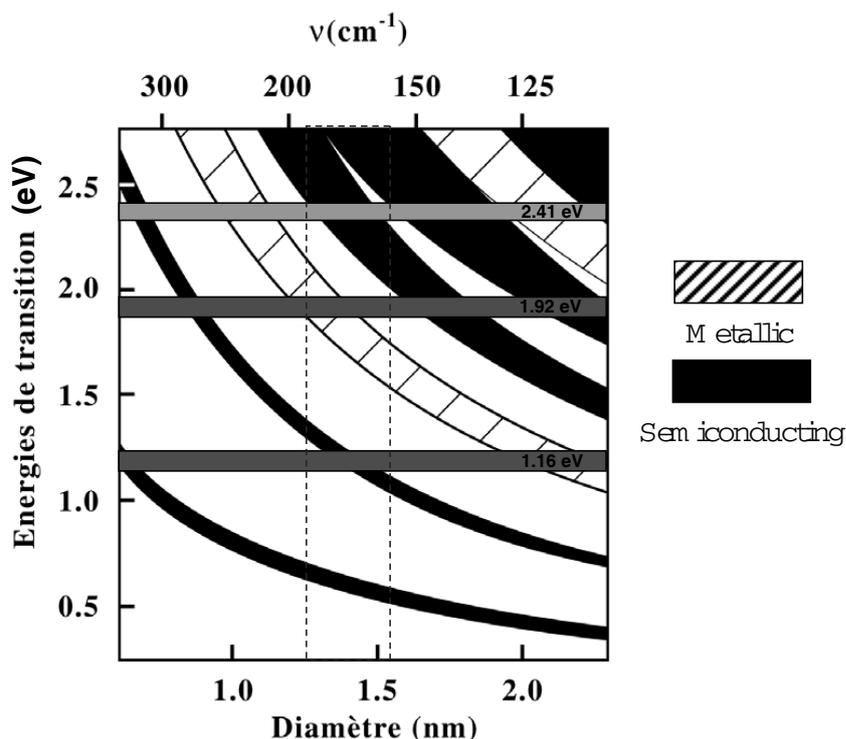


FIG. 3.14: Diagramme de Kataura présentant les transitions optiques permises en fonction du diamètre des tubes (ou de la fréquence du mode de respiration des tubes). Les énergies laser incidentes sont représentées par des barres horizontales, et la gamme typique de diamètres des tubes produits par arc électrique se trouve entre les 2 traits verticaux en pointillés.

laser d'énergie 1.92 eV est employé, ce sont les nanotubes métalliques qui sont en résonance.

La figure 3.15 présente les spectres Raman typiques d'un échantillon de SWNT, mesurés à l'aide de lasers excitateurs d'énergie 2.41 eV et 1.92 eV. A cause du caractère résonant de ces spectres Raman, on constate bien que leurs profils ne sont pas identiques. La gamme d'énergies sondées peut se décomposer en 3 parties :

- Entre 50 et 200 cm^{-1} , les pics intenses sont attribués aux modes de respiration radiale (RBM pour *Radial Breathing Modes*) des tubes, au cours desquels chaque nanotube a un mouvement périodique de gonflement rappelant le mouvement de la cage thoracique pendant la respiration. Ces modes sont très utiles lors de la caractérisation des nanotubes de carbone car leur fréquence est fonction du diamètre des tubes. Plusieurs lois sont utilisées selon que les nanotubes sont en faisceaux, isolés, ou encore en interaction avec un substrat. Elles sont toutes de la forme :

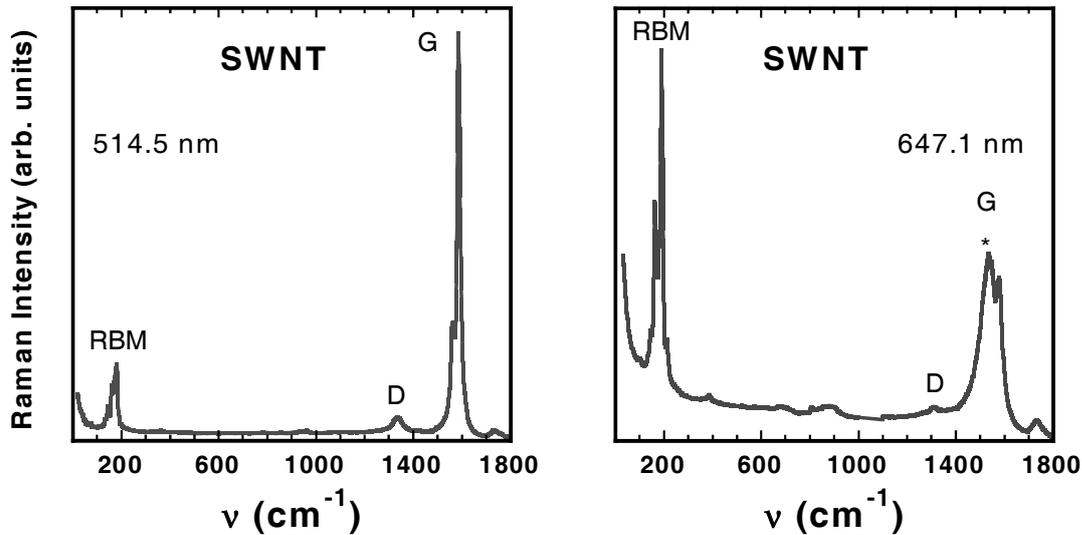


FIG. 3.15: Spectres Raman d'un échantillon de nanotubes de carbone monofeuillets, réalisés avec un laser de 2.41 eV (*gauche*) et 1.92 eV (*droite*). Les sigles RBM, D et G désignent respectivement les modes de respiration radiale, la bande D et les bandes G (ou modes tangentiels TM). L'étoile indique la position de la raie de profil Breit-Wigner-Fano.

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{A}{d(nm)^\delta} + B \quad (3.1.35)$$

Nous avons utilisé la loi extraite de la référence [84], mais des travaux récents combinant spectroscopie Raman et diffraction électronique sur des tubes isolés ont permis de déterminer une nouvelle loi de manière très convaincante [83].

- La zone s'étendant entre 300 et 1400 cm^{-1} est communément nommée "zone intermédiaire". La contribution qui y est la plus étudiée est la bande située autour de 1340 cm^{-1} . Celle-ci est appelée bande D, et est généralement attribuée à l'existence de défauts ou de désordre à la surface des tubes dans l'échantillon. En effet, cette bande a d'abord été observée dans le graphite, et on a pu mettre en évidence que son intensité devenait d'autant plus grande que le désordre orientationnel du graphite augmentait.
- La zone d'énergies comprises entre 1400 et 1600 comprend des pics intenses appelées bandes G ou encore modes tangentiels (TM). Au cours de ces modes de déformation du tube, les atomes de carbone ont des mouvements parallèles à la surface du tube. On peut remarquer dans le spectre réalisé à 1.92 eV un pic dissymétrique centré autour de 1540 cm^{-1} . Il est engendré par un couplage entre un phonon d'un tube métallique et un continuum électronique, et son profil peut être décrit en utilisant un profil de raie de type Breit-Wigner-Fano (BWF). Brown et al. [88] ont établi que les excitations électroniques à l'origine du profil BWF étaient des modes de plas-

mon. Très récemment, il a été établi que l'apparition de ce profil était conditionné par l'existence de faisceaux, même très petits [89]. En effet, aucun profil BWF n'a été observé à 1.92 eV sur des nanotubes métalliques isolés.

Nous ne développerons pas davantage le vaste domaine lié à l'étude des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman. En effet, les principaux éléments nécessaires aux travaux qui ont été réalisés dans le cadre cette thèse (notamment en ce qui concerne les DWNT) ont été présentés.

3.2 Dynamique des peapods

Les peapods ont été présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit, et la structure de ces objets a été étudiée au cours du deuxième chapitre en utilisant la technique de diffraction de poudre. Nous avons vu à cette occasion que les peapods étaient constitués de faisceaux de nanotubes de carbone monofeuillets insérés par des chaînes de C_{60} . Suivant le mode de synthèse utilisé pour produire les peapods, nous avons constaté que les peapods pouvaient présenter des spécificités structurales : nanotubes plus ou moins remplis, faisceaux de tailles différentes, remplissage homogène ou aléatoire.

Dans le cadre de l'étude portant sur la dynamique des peapods, nous avons travaillé sur l'échantillon synthétisé par H. Kataura à Tokyo. En effet, la structure des peapods contenus dans cette poudre a été caractérisée minutieusement au cours du deuxième chapitre. De plus, la diffusion inélastique des neutrons nécessitant une quantité importante d'échantillon, nous avons profité de la forte capacité de production de l'équipe japonaise qui a réussi à synthétiser près d'un gramme de peapods de grande pureté.

D'un point de vue fondamental, l'étude de la dynamique de cette phase singulière du carbone présente un attrait considérable. Citons deux raisons d'intérêt fondamental :

- D'une part, les C_{60} insérés à l'intérieur des nanotubes de carbone forment des chaînes unidimensionnelles, ce qui équivaut à une configuration inédite pour le C_{60} . En l'absence de corrélation dans la position des C_{60} d'un tube à l'autre (ce qui est fort probable puisque les nanotubes formant les faisceaux n'ont en général pas la même hélicité, et qu'en conséquence la répartition du potentiel d'interaction avec les atomes du tube dans l'espace intérieur diffère d'un tube à l'autre), on a affaire à des cristaux moléculaires unidimensionnels. Les propriétés vibrationnelles de tels objets sont assez mal connues expérimentalement car il est peu fréquent d'en rencontrer.
- D'autre part, il est intéressant de mesurer les effets de confinement du C_{60} à l'intérieur de l'environnement singulier que constitue un nanotube de carbone, et en particulier l'influence du tube sur les transitions de phase du C_{60} : transition ordre/désordre orientationnel en fonction de la température, polymérisation à haute pression et haute température. La dynamique de différentes phases du C_{60} étant assez bien comprise (voir la première partie de ce chapitre), nous disposons de points de repère

pour mener à bien cette étude. Réciproquement, on peut penser que l'insertion de C_{60} à l'intérieur du nanotube peut modifier ses propriétés vibrationnelles, et il est intéressant de vérifier dans quelle mesure.

Ces motivations d'ordre fondamental trouvent des échos dans les applications potentielles qu'on imagine pour les peapods. En effet, les travaux menés sur la supraconductivité dans les phases dopées aux alcalins des C_{60} [90, 91, 92] ont un temps maintenu l'espoir d'accéder à un matériau supraconducteur à haute température critique T_C . Toutefois, la température critique de 40K n'a jamais été dépassée (malgré les résultats des travaux frauduleux de Schon annonçant 52K en 2000 [93], rétractés par la suite), ce qui a refroidi l'ardeur des chercheurs dans ce domaine. Avec la découverte de cette nouvelle structure en chaînes 1-D pour les C_{60} , l'espoir revient de voir de telles structures présenter un état supraconducteur à haute T_C [21], et l'étude des propriétés vibrationnelles de ces objets représente un point clé dans la compréhension des phénomènes de transport électronique.

Comme nous l'avons évoqué dans la partie dédiée à l'étude structurale des peapods, la détermination de l'interaction entre C_{60} à l'intérieur d'un nanotube de carbone est un problème délicat, pour lequel la diffraction de poudre peut a priori donner des résultats ambigus. La figure 3.16 établit une comparaison entre des diffractogrammes calculés de poudres de peapods remplis à saturation par des chaînes de C_{60} à l'état de monomères, dimères et trimères.

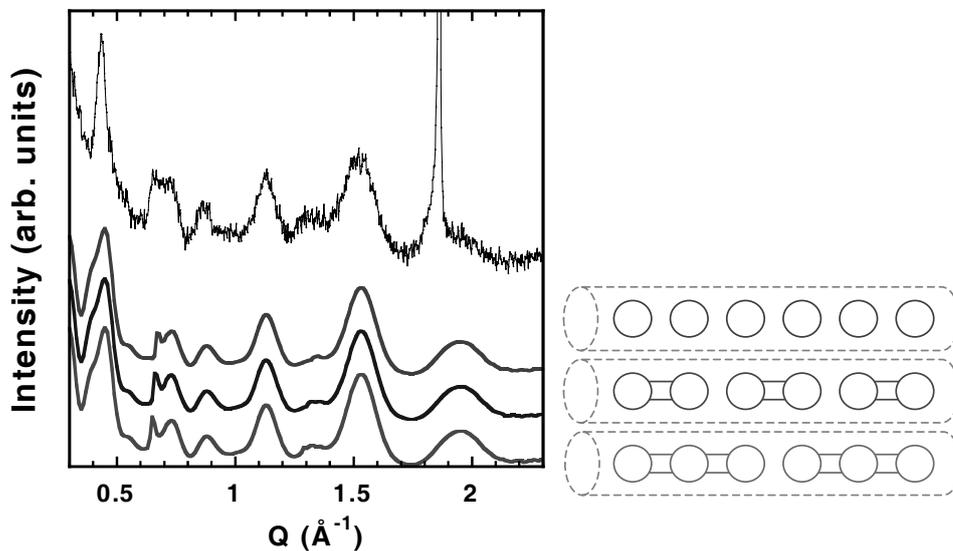


FIG. 3.16: Diagrammes de diffraction de poudre expérimentaux (*haut*) et théoriques (*bas*) de peapods remplis à saturation par des chaînes de C_{60} à l'état de monomères, dimères et trimères. Des représentations schématiques de telles chaînes sont données sur la partie droite de la figure.

On a vu précédemment qu'il était très difficile de distinguer les diagrammes de diffrac-

tion de peapods isolés remplis par des chaînes de C_{60} à l'état de monomères, dimères et trimères. La figure 3.16 confirme que cette tâche est peut être encore plus difficile dans le cas de peapods en faisceaux. Le problème reste en effet de savoir quelles sont les longueurs inter- C_{60} en interaction de van der Waals et liés par cycloaddition, lorsque les chaînes de C_{60} se trouvent à l'intérieur d'un nanotubes de carbone. On dispose de quelques éléments de réponse par rapport aux mesures qui ont été réalisées dans les phases de C_{60} pur, toutefois la question n'est pas vraiment tranchée dans le cas particulier des peapods. Ainsi, suivant les valeurs qui sont attribuées à ces distances inter- C_{60} , il est très difficile de distinguer si les C_{60} sont empilés sous forme de chaînes de monomères, dimères, etc... par la simple observation d'un diffractogramme de poudre.

D'autres techniques de caractérisation ont été utilisées afin de tenter d'apporter une réponse à la question du mode d'empilement des C_{60} . La diffraction électronique [94, 95] tout d'abord, a permis de mesurer une distance inter- C_{60} de l'ordre de 9.5 \AA , un peu plus courte que celle que l'on trouve en diffraction des rayons X (9.8 \AA , voir chapitre 2), et bien en dessous de la distance mesurée dans la phase plastique de C_{60} massif (10 \AA). Des études ont ensuite été menées en utilisant la spectroscopie Raman [94]. Une photopolymérisation sous irradiation laser de longueur d'onde 488 nm a été observée à température ambiante, ce qui tendrait à prouver que les C_{60} sont alors en libre rotation à l'intérieur des tubes à cette température. Le même type d'expérience a été réalisée à 4K avant polymérisation. Les spectres ont alors été trouvés stables sous irradiation, sans photopolymérisation. Cependant, un mode a été observé à $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, c'est à dire à une fréquence proche de celle à laquelle est attendu le mode du type "haltères d'Einstein" (96 cm^{-1} , voir figure 3.17). Cette observation tendrait à prouver l'existence de dimères dans les peapods juste après la synthèse.

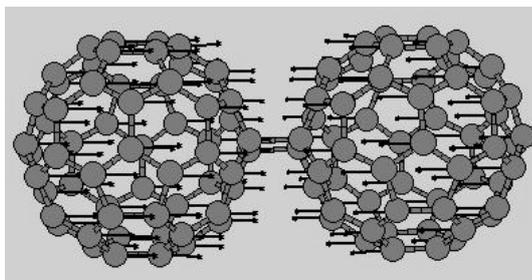


FIG. 3.17: Mode de vibration inter- C_{60} dit des "haltères d'Einstein", prévu à 96 cm^{-1} soit $\sim 12 \text{ meV}$, actif en Raman.

Enfin, des expériences de diffraction en température ont été réalisées, et le coefficient de dilatation thermique de la liaison inter- C_{60} a ainsi pu être estimé [94]. Une valeur proche de celle mesurée à l'intérieur des plans de graphite a été trouvée, bien inférieure à la dilatation dans la phase cubique face centrées du C_{60} . Ces résultats indiqueraient l'existence de liaisons fortes entre C_{60} .

La diffusion inélastique des neutrons doit permettre d'apporter des éléments nouveaux afin de répondre à la question de la structure des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des

nanotubes de carbone. En effet, l'absence de règles de sélection devrait permettre d'observer les éventuels modes de vibration inter- C_{60} entre cages liées de manière covalente, qui ont été présentés dans la partie introductive de ce chapitre consacrée aux phases polymères du C_{60} . Nous montrerons donc dans la suite les résultats obtenus lors d'expériences de diffusion inélastique des neutrons sur le spectromètre à temps de vols IN6 à l'ILL, et détaillerons le traitement des données nécessaires à l'extraction des informations relatives à la dynamique des chaînes de C_{60} insérées. Ensuite, ces données sont interprétées à la lumière de simulations de la densité d'états de phonons réalisées à l'aide de calculs fondés sur la dynamique des réseaux.

3.2.1 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux seront présentés sous deux formes dans ce chapitre. D'une part, nous discuterons de la partie imaginaire de la susceptibilité afin de mettre en évidence la nature quasi-élastique du signal mesuré dans la partie basses fréquences des spectres des échantillons de peapods. D'autre part, les densités d'états de phonons seront présentées afin d'extraire le signal relatif aux chaînes de C_{60} .

Nous disposons pour l'expérience de DIN de deux échantillons sous forme de poudres :

- un échantillon de peapods de source "Kataura" de 922 mg, dont les données structurales sont détaillées au chapitre 2.
- un échantillon de nanotubes de carbone monofeuillets de référence MER Inc. produits par la technique de l'arc électrique, de masse 300 mg, dont les caractéristiques structurales ont pu être identifiées par diffraction des rayons X comme très similaires à celles des nanotubes employés pour synthétiser les peapods. Cet échantillon permettra de distinguer la contribution des nanotubes de carbone de celle des C_{60} dans la réponse des peapods.

La figure 3.18 montre le diagramme de diffraction des neutrons de la totalité de la masse de l'échantillon de peapods. La similarité des profils de diffraction obtenus sur les quelques milligrammes de poudre qui ont servi à réaliser l'expérience de DRX, et sur la totalité de la poudre en diffusion des neutrons est une preuve de la très bonne homogénéité structurale de l'échantillon. On notera que le diagramme de diffraction des neutrons a été obtenu sur le spectromètre IN6 en se restreignant aux neutrons diffusés de manière élastique, ce qui explique la résolution moyenne de ce diffractogramme. Ce dernier est toutefois de qualité satisfaisante et permet tout à fait de confirmer les données structurales déduites de la modélisation du diffractogramme X. Les paramètres structuraux de l'échantillon de peapods sont rappelés ici :

- Faisceaux comptant une trentaine de tubes.
- Distance inter- C_{60} : 9.8 Å.

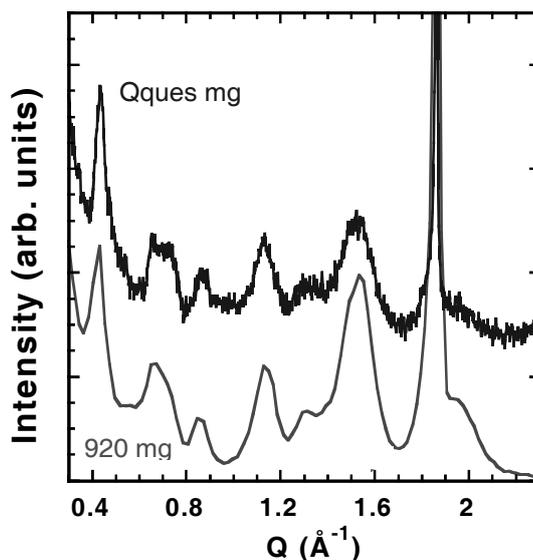


FIG. 3.18: Diagramme de diffraction de l'échantillon de peapods en diffraction des rayons X (*haut*) sur quelques milligrammes à 300K, et des neutrons *bas* sur la totalité de l'échantillon, à 480K.

- Rayon des tubes : 6.7-6.8 Å.
- Tubes remplis par de longues chaînes de C_{60} , avec un taux de remplissage de l'ordre de 75%.

3.2.1.1 Mouvements diffusionnels dans les peapods

Dans un échantillon de peapods, les mouvements de diffusion que l'on s'attend à observer concernent essentiellement les C_{60} . En effet ceux-ci sont susceptibles d'une part de se déplacer le long du canal intérieur des nanotubes (diffusion translationnelle), et d'autre part de tourner sur eux mêmes (diffusion rotationnelle). Dans un échantillon présentant un fort taux de remplissage (comme c'est le cas dans celui que nous avons considéré), les mouvements de diffusion translationnelle s'avèrent peu probables du fait du manque d'espace disponible pour de tels mouvements. Les mouvements de diffusion rotationnelle sont par contre parfaitement envisageables.

On peut toutefois remarquer que le C_{60} n'est pas l'espèce majoritaire dans un échantillon de peapods, même si celui-ci présente un fort taux de remplissage. En effet, dans un échantillon rempli à 75 %, la proportion d'atomes de carbone appartenant aux C_{60} par rapport à ceux appartenant aux tubes est de l'ordre de 1/3. Les signaux quasi-élastiques sont par conséquent prévus de faible intensité, et ainsi difficile à détecter. On note donc ici une première difficulté intrinsèque à la nature de l'échantillon.

Une deuxième limitation est liée au spectromètre et à la longueur d'onde des neutrons utilisée dans l'expérience. Le signal inélastique cohérent $S_{rot}^C(Q)$ produit par un système de molécules de C_{60} en diffusion rotationnelle peut être calculé exactement, et est représenté sur la figure 3.19.

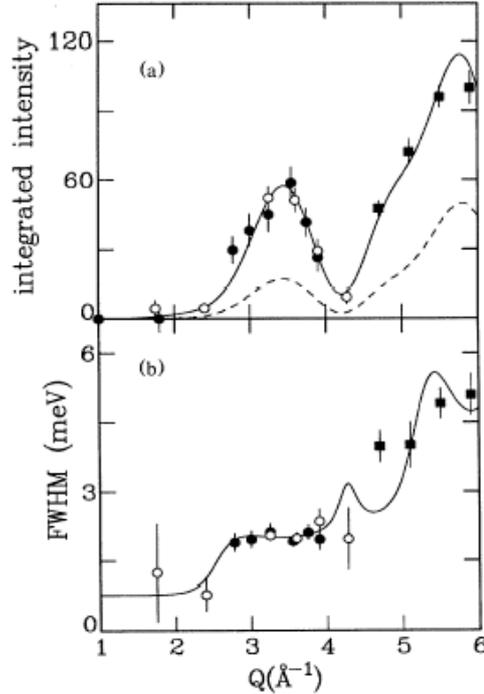


FIG. 3.19: Dépendance en Q de l'intensité intégrée (a)) et de la largeur à mi-hauteur (b)) du signal quasi-élastique mesuré sur un cristal de C_{60} en phase monomère à 260 K (cercles et carrés pleins) et 520 K (cercles vides). Les lignes en trait plein sont le résultat de calculs où chaque molécule est animée d'un mouvement de rotation isotrope, sans corrélation d'une molécule à l'autre. La ligne en tirets est un calcul fondé sur un modèle de diffusion par sauts. Cette figure est extraite de la référence [96].

Le calcul de l'intensité du signal quasi-élastique issu de mouvements de diffusion rotationnelle des C_{60} donne des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales. Il est intéressant de constater que l'intensité quasi-élastique est maximale pour des valeurs de Q de ~ 3.2 et $\sim 5.7 \text{\AA}^{-1}$, et qu'elle est très faible pour toutes les valeurs de Q inférieures à 2.5\AA^{-1} .

Afin d'être en mesure de mesurer des excitations vibrationnelles dans une gamme d'énergie allant de 0 à 50 meV avec une bonne résolution, nous avons choisi le spectromètre IN6 pour réaliser l'expérience de DIN décrite dans ce chapitre. En choisissant une longueur d'onde des neutrons incidents λ de 4.12\AA , et sachant que la base de vol de l'instrument contient des détecteurs placés sur une gamme d'angle 2θ s'étendant de 10 à 115° , on peut facilement déduire de la relation :

$$\bar{Q} = \frac{4\pi \sin \bar{\theta}}{\lambda} \quad (3.2.1)$$

que la valeur de moyenne de Q sondée \bar{Q} vaut $\sim 1.58 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond à une faible intensité du signal quasi-élastique. On a donc affaire à une deuxième difficulté pour la mesure des mouvements diffusionnels dans cet échantillon de peapods.

A ce stade, on comprend que la mesure d'éventuels mouvements de diffusion dans les échantillons de peapods est un problème difficile, et qu'il n'est pas possible de réaliser une étude conventionnelle du signal quasi-élastique en fonction de Q et de la température. Nous avons donc procédé d'une manière sensiblement différente, dont l'objectif plus modeste consiste en la mise en évidence de mouvements de diffusion, sans chercher dans un premier temps à en interpréter la nature.

Nous avons mesuré la partie imaginaire de la susceptibilité des échantillons de peapods et de SWNT bruts à 2 températures différentes : 300K et 480K. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure 3.20.

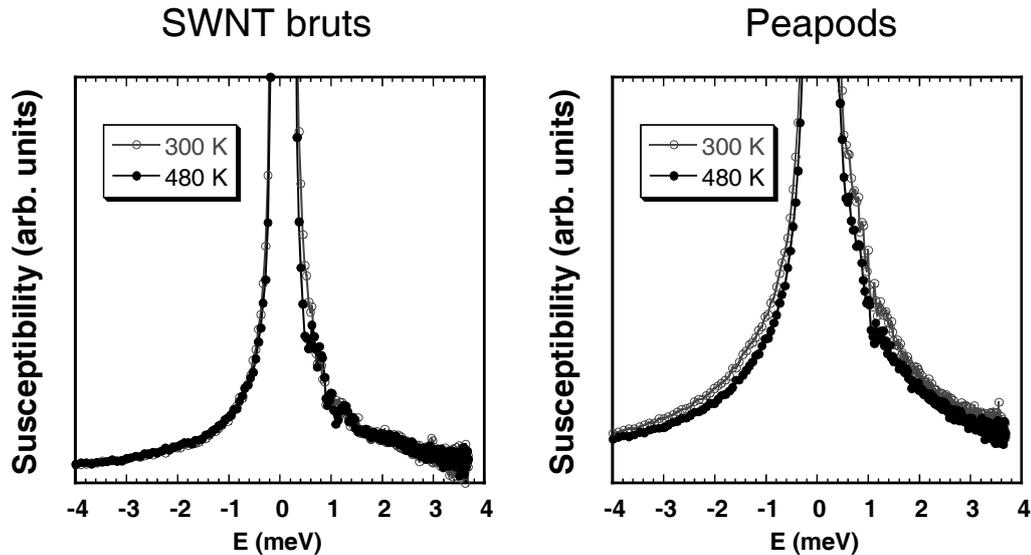


FIG. 3.20: Parties imaginaires de la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ de l'échantillon de SWNT bruts (*gauche*) et de peapods (*droite*), aux températures de 300K (cercles vides) et 480 K (cercles pleins). Les traits sont des guides pour l'œil.

Dans l'échantillon de SWNT bruts, on peut se rendre compte que les susceptibilités mesurées aux 2 températures se superposent, ce qui atteste que la correction par le facteur de Bose est réalisée de manière efficace. Les contributions dans la gamme de valeur d'énergie allant de 0 à 4 meV sont donc d'origine purement phononique. Il n'en va pas de même en ce qui concerne l'échantillon de peapods. On peut en effet observer que la

susceptibilité mesurée à 300K se place au-dessus de celle mesurée à 480K, ce qui correspond typiquement à une sur-correction du facteur de Bose dans la mesure réalisée à la température la plus haute. Cette sur-correction est causée par le fait qu'il n'y a pas uniquement des contributions de phonons qui obéissent à une statistique de Bose dans cette zone d'énergie, mais aussi des contributions de nature quasi-élastique.

Si on a pu mettre en évidence l'existence d'un signal quasi-élastique révélateur de mouvements de diffusion à l'intérieur de l'échantillon de peapods, il reste très difficile d'en assigner l'origine exacte. En effet, les limitations que nous avons évoquées plus haut empêchent l'étude rigoureuse nécessaire à l'interprétation du signal quasi-élastique que nous avons détecté. Une solution consisterait à se tourner vers un autre spectromètre, fonctionnant avec une longueur d'onde plus faible (neutrons thermiques par exemple) qui permettrait d'aller sonder des valeurs de Q plus importantes sans trop perdre en résolution. Le spectromètre à temps de vol thermique IN4 à l'ILL remplit ces caractéristiques, et semble ainsi représenter un bon choix pour étudier ce problème.

Pour l'instant, on ne peut qu'émettre des hypothèses sur la nature des mouvements de diffusion à l'intérieur des peapods. On a vu que des mouvements de translation des C_{60} le long du canal intérieur des tubes étaient a priori improbables étant donné le taux de remplissage important des tubes par le C_{60} , qui laisse peu de liberté pour de tels déplacements. Il reste donc l'hypothèse de mouvements rotationnels, qui peuvent concerner des C_{60} en phase monomère principalement, mais peut être aussi des rotations uniaxiales de dimères, trimères, etc... autour de l'axe des liaisons inter- C_{60} .

3.2.1.2 Excitations vibrationnelles de basse énergie dans les peapods

Après avoir discuté des signaux quasi-élastiques mesurés dans l'échantillon de peapods, il est intéressant de considérer les excitations vibrationnelles de plus haute énergie. Pour cela, la densité d'états de phonons est une représentation adéquate, qui peut être extraite d'une manière assez standard grâce au logiciel de traitement de données *LAMP* (voir la première partie de ce chapitre).

Comme nous effectuons nos mesures du côté annihilation de phonons sur le spectromètre IN6, il est préférable de travailler à haute température afin que les états de phonons soient le plus peuplés possible. L'inconvénient est que des effets d'anharmonicité peuvent perturber la position des modes de vibration à haute température. Toutefois, le faible signal que nous avons obtenu lors de tests à 100K et 200K ne nous laisse pas vraiment le choix si nous voulons obtenir un signal avec une intensité suffisante pour permettre de tirer des conclusions claires sur la dynamique des peapods.

La figure 3.21 montre les densités d'états de phonons (GDOS) des poudres de peapods et de SWNT bruts, à 480K, sur une gamme d'énergie s'étendant de 0 à 150 meV.

S'il est évident que la résolution du spectromètre IN6 devient moyenne lorsque l'on s'intéresse aux excitations dont l'énergie est supérieure à 50 meV, voire mauvaise pour celles dont l'énergie dépasse 100 meV, il est néanmoins utile de considérer la DOS des

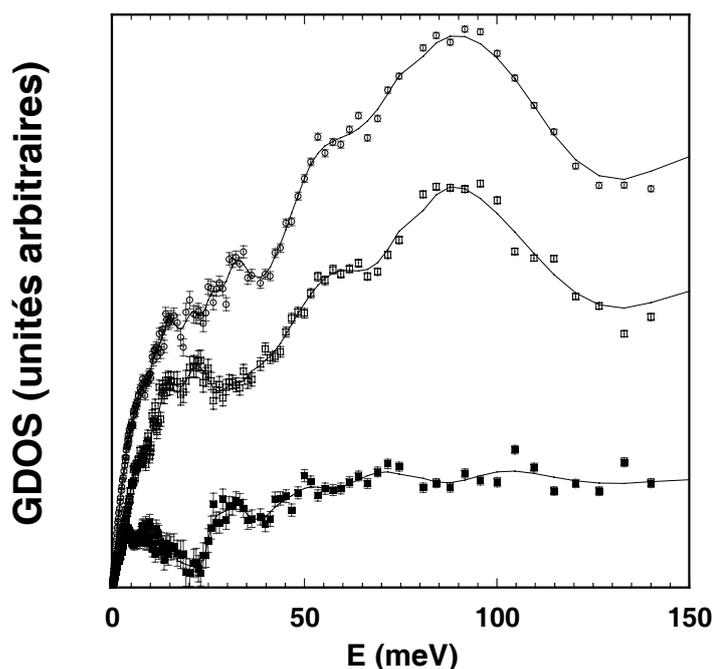


FIG. 3.21: Densités d'états de phonons (GDOS) à 480K de l'échantillon de peapods (*haut*), de SWNT bruts (*milieu*) et des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des SWNT (*bas*). La dernière GDOS résulte de la soustraction de la GDOS des tubes à celle des peapods, moyennant une normalisation décrite dans le texte. Les lignes sont des guides pour les yeux.

échantillons de peapods et de SWNT sur une très large gamme d'énergie. En effet, on constate que 2 massifs principaux apparaissent dans la densité d'états des peapods et des SWNT, respectivement autour de 60 meV et 90 meV. Ces valeurs sont en bon accord avec le résultat des calculs rapportés dans la partie précédente, et la qualité des données représente même une amélioration par rapport aux GDOS publiées dans la référence [97]. Ceci est lié à l'échantillon de référence MER Inc., indéniablement de meilleure qualité que l'échantillon provenant de Rice University [56] utilisé dans le travail cité précédemment.

Afin de déduire des informations sur la dynamique vibrationnelle des C_{60} insérés à l'intérieur des nanotubes, il est nécessaire de réussir à séparer le signal venant des fullerènes de celui venant des tubes. On réalise cela en soustrayant la GDOS des nanotubes vides de celle des peapods. Cette opération est très délicate et nécessite une normalisation rigoureuse des densités d'états des peapods et des SWNT bruts. En outre, cette démarche n'est valable que dans l'hypothèse où le couplage entre les tubes et les C_{60} insérés est faible.

Nous décrivons ici le mode opératoire que nous avons suivi afin de parvenir à la normalisation la plus rigoureuse possible.

Les données issues des mesures sont normées au moniteur, c'est-à-dire au nombre de neutrons incidents sur l'échantillon. Comme nous connaissons les masses de nos échantillons de peapods et de SWNT bruts, il est possible d'extraire de l'expérience les densités d'états

de chacun des échantillons normées au flux de neutrons incidents et à la masse d'échantillon. Elles peuvent donc être comparées en toute rigueur.

Il reste à savoir quelle proportion de la réponse des peapods doit être attribuée aux nanotubes, et donc retranchée afin qu'il ne reste plus que la réponse des C_{60} dans la densité d'états de phonons. Si on considère en première approximation qu'une unité élémentaire d'un peapods peut être assimilée à 4 mailles de (10,10), soit 160 atomes, remplies par 1 C_{60} , on peut dire que 60/220 (environ 25 %) de l'intensité vient des C_{60} . Un taux de remplissage de 80 % des tubes par les C_{60} fait descendre cette proportion à 20 %. En intégrant la GDOS de l'intensité diffusée par les peapods sur toutes les valeurs d'énergie accessibles (jusqu'à ~ 250 meV), on prend en compte la totalité des $(160+60)*3$ modes de vibrations attendus dans ce système. On norme donc la GDOS des SWNT bruts de manière à ce que l'intégrale de celle-ci jusqu'à 250 meV soit égale à 80 % de l'intégrale de la GDOS des peapods. On peut alors finalement soustraire la GDOS des SWNT bruts ainsi normés à la GDOS des peapods. La GDOS apparaissant au bas de la figure 3.21 est le résultat de cette soustraction, et peut être attribuée aux chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des SWNT.

On peut s'apercevoir que la GDOS des chaînes de C_{60} insérées ne s'annule en aucun point, ce qui confirme l'hypothèse d'un couplage faible entre le tube et les C_{60} insérés. En effet, si l'énergie des modes de vibration des tubes avait été fortement modifiée à cause d'interactions avec les C_{60} dans la GDOS des peapods, on peut penser que lors de la soustraction par la GDOS des tubes vides, des zones d'intensité négative seraient apparues à cause d'une mauvaise compensation de ces modes. Ce faible couplage n'est pas très étonnant si l'on se réfère aux travaux théoriques menés sur des nanotubes bifeuillets (5,5)@(10,10), où la dynamique de ces tubes a été étudiée par des calculs de dynamique des réseaux [98]. Il a été montré que le couplage entre les modes de respiration radiaux des tubes (5,5) et (10,10) était très faible. Or, les dimensions transverses d'un nanotube (5,5) étant très proches de celles d'un C_{60} , on s'attend bien à ce que les effets de couplage tube- C_{60} soient faibles dans les peapods.

On s'intéresse maintenant au profil de la GDOS des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des SWNT. L'allure quasi-plate de la GDOS pour les énergies supérieures à 50 meV provient du fait que les modes de vibration intra-moléculaires des C_{60} , répartis de manière assez homogène entre 50 et 250 meV, sont complètement noyés dans la résolution de l'appareil. On préfère donc se focaliser sur la zone d'énergie la mieux résolue par le spectromètre IN6, et qui de plus est connue pour contenir les informations les plus intéressantes sur la dynamique des C_{60} : la gamme allant de 0 à 50 meV. Un agrandissement de cette zone est représenté sur la figure 3.22.

Comme dans le cas des phases pures de C_{60} , la gamme d'énergie allant de 0 à 50 meV peut être découpée en 3 zones : excitations inter-moléculaires, gap et excitations intra-moléculaires. Toutefois les limites en énergie de ces zones sont modifiées par rapport au cas des C_{60} en phase monomère :

- Zone inter-moléculaire : de 0 à ~ 18 meV.
- Gap : de ~ 18 à ~ 24 meV.

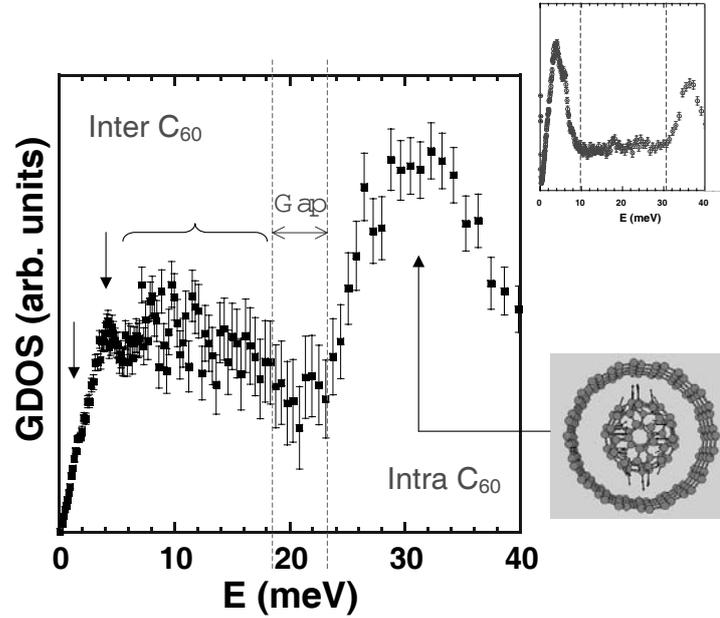


FIG. 3.22: Densités d'états de phonons (GDOS) à 480K des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des SWNT. Les flèches indiquent des modes inter-moléculaires à 2 et 4 meV. A droite, la GDOS d'une poudre de C_{60} monomères à 300K (haut), et une illustration du mode de symétrie $H_g(1)$, reliée au pic correspondant (bas).

– Zone intra-moléculaire : de ~ 24 meV à ~ 250 meV.

On constate que la largeur du gap est fortement diminuée du côté des basses valeurs d'énergie. Une série de modes mal définis (indiqués par l'accolade dans la figure 3.22) apparaît en effet entre 6 et 18 meV. Dans la zone des excitations inter-moléculaires, on relève 2 contributions principales à 2 et 4 meV, repérées par des flèches dans la figure. Enfin, un mode se détache assez nettement au début de la zone des excitations intra-moléculaires, à $\simeq 34$ meV. Il s'agit du premier mode de déformation de la cage du C_{60} , de symétrie $H_g(1)$, qui a été observé dans les phases pures du C_{60} .

Le fait que nous observions ce mode à cette énergie constitue une validation de la procédure que nous avons adoptée dans le traitement des données de DIN. Toutefois, l'interprétation des modes à très basse énergie, ainsi que de ceux qui apparaissent entre 6 et 18 meV nécessite de modéliser la densité d'états de phonons des chaînes de C_{60} dans l'environnement singulier que représente l'intérieur d'un nanotube de carbone. La dynamique des réseaux est un moyen de simuler cette densité d'états, et la partie suivante décrit la manière dont nous l'avons employée pour réaliser ce travail.

3.2.2 Calculs de dynamique des réseaux dans les peapods

Les bases théoriques sur lesquelles se fondent les calculs de dynamique des réseaux peuvent être consultées en annexe de ce manuscrit. On assimile le composé moléculaire dont on étudie les vibrations à un système d'atomes interconnectés par des ressorts modélisant les interactions entre atomes. Ces interactions peuvent être soit intra-moléculaires (entre 2 atomes de carbone appartenant au même tube ou au même C_{60}), soit inter-moléculaires (entre 2 atomes de carbone n'appartenant pas au même tube ou au même C_{60} , ou entre un atome d'un tube et un atome d'un C_{60}).

En appliquant le principe fondamental de la dynamique à un tel système de N atomes, et en restant dans une hypothèse où les atomes subissent de petits déplacements autour d'une position d'équilibre (ce qui justifie l'approximation harmonique), on définit un système de $3N$ équations du type :

$$m_n \ddot{u}_\alpha(n) = - \sum_{\beta n'} \Phi_{\alpha\beta}(nn') u_\beta(n') \quad (3.2.2)$$

où m_n désigne la masse de l'atome n , $u_\alpha(n)$ le déplacement dans la direction α de l'atome n et $\ddot{u}_\alpha(n)$ sa dérivée seconde par rapport au temps. Enfin $\Phi_{\alpha\beta}(nn')$ représente la dérivée seconde du potentiel total d'interaction du système V par rapport à un déplacement de l'atome n dans la direction α et de l'atome n' dans la direction β (voir équation .0.5 dans l'annexe). On peut écrire ce système d'équation sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \ddot{u}_x(1) \\ \ddot{u}_y(1) \\ \ddot{u}_z(1) \\ \ddot{u}_x(2) \\ \vdots \\ \ddot{u}_z(N) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\Phi_{xx}(11)}{m_1} & \frac{\Phi_{xy}(12)}{m_1} & \dots & \frac{\Phi_{xy}(1N)}{m_1} & \frac{\Phi_{xz}(1N)}{m_1} \\ \vdots & \ddots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \frac{\Phi_{\alpha\beta}(nn')}{m_n} & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \frac{\Phi_{zx}(N1)}{m_N} & \frac{\Phi_{zy}(N2)}{m_1} & \dots & \frac{\Phi_{zy}(NN-1)}{m_N} & \frac{\Phi_{zz}(NN)}{m_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x(1) \\ u_y(1) \\ u_z(1) \\ u_x(2) \\ \vdots \\ u_z(N) \end{pmatrix} \quad (3.2.3)$$

La matrice liant le vecteur accélérations au vecteur déplacements atomiques est de dimension $3N \times 3N$. C'est la matrice dynamique du système, qui prend en compte les interactions de tous les atomes du système entre eux. Cette matrice peut se mettre sous forme diagonale, et les vecteurs propres représentent alors les modes de vibration du système, et les valeurs propres leur fréquence.

3.2.2.1 Potentiels et forces d'interactions

Dans le système d'atomes en interaction assez complexe que représente un peapod, il est nécessaire de définir rigoureusement les différents types d'interactions entre les atomes

constitutifs.

Interactions intra-moléculaires

On en distingue 2 types dans les peapods : d'une part les interactions entre atomes appartenant à un même tube, et d'autre part entre atomes appartenant à un même C_{60} .

Les interactions intra-tubes sont exprimées au moyen des tenseurs de constantes de forces qui dérivent du graphène, et qui sont parfaitement connus jusqu'aux quatrièmes voisins [99]. En pratique, ces constantes de forces sont ajustées de manière à reproduire au mieux les courbes de dispersion mesurées dans le graphite par DIN ou spectroscopie par perte d'électrons. Il est intéressant de noter que dans ce formalisme, il n'est pas nécessaire de remonter jusqu'au potentiel d'interaction inter-atomique, ce qui simplifie un peu les calculs par rapport au cas où l'on ne dispose que des potentiels.

On peut exprimer la force exercée par le déplacement $\vec{u}(n)$ de l'atome de carbone n sur l'atome n' dont le mouvement est caractérisé par $\vec{u}(n')$ comme :

$$\vec{F}_{n \rightarrow n'}^{intra} = \tilde{K}^i(n, n')(\vec{u}(n') - \vec{u}(n)) \quad (3.2.4)$$

où $\tilde{K}^i(n, n')$ est la matrice 3x3 "tenseur constante de force" entre les atomes n et n' si n' est le i^{me} voisin de n , avec $i = 1, \dots, 4$. Ainsi, la force intratube subie par l'atome n s'écrit de manière générale :

$$\vec{F}_n^{intra} = \sum_{i=1}^4 \sum_{n' \in \mathcal{V}_i} \tilde{K}^i(n, n')(\vec{u}(n) - \vec{u}(n')) \quad (3.2.5)$$

Afin d'exprimer la matrice dynamique des interactions intra-tubes, il est nécessaire d'exprimer les matrices constantes de force du graphène, diagonales dans le repère (x_2, y_2, z_2) de la liaison atomique⁴, dans le repère (xyz) fixe du faisceau des peapods. Cette procédure est bien décrite dans la référence [28]. Une fois exprimées dans ce repère, les matrices de constantes de forces peuvent participer à la matrice dynamique totale prenant en compte les autres types d'interactions dans le système.

Dans le cas des interactions intra- C_{60} , on dispose dans la littérature [75] des constantes de forces décrivant les différents types d'interaction à l'intérieur d'un C_{60} . Celles-ci concernent les elongations entre 2 atomes de carbone (jusqu'aux troisièmes voisins), ainsi que les déformations des angles formés par 3 atomes de carbone, dans les pentagones et les hexagones qui forment les C_{60} .

⁴Dans cette base, x_2 est perpendiculaire au plan de graphène, y_2 est selon la liaison C-C et z_2 est dans le plan de graphène et perpendiculaire à la liaison C-C.

Les éléments de la matrice dynamique relatifs aux interactions intra-moléculaires dans les C_{60} se calculent donc en considérant les $\Phi_{\alpha\beta}(nn')$ qui dérivent du potentiel total d'interactions du système $V^{C_{60}}$. Celui-ci s'écrit :

$$V^{C_{60}} = V_s^{C_{60}} + V_b^{C_{60}} \quad (3.2.6)$$

où $V_s^{C_{60}}$ et $V_b^{C_{60}}$ désignent respectivement le potentiel des élongations interatomiques (*stretchings*) et le potentiels des déformations angulaires (*bendings*), et s'expriment :

$$V_s^{C_{60}} = \frac{1}{4} \sum_n \sum_{n' \in \mathcal{V}(n), n' \neq n} K_s [r(nn') - r^0(nn')]^2 \quad (3.2.7)$$

$$V_b^{C_{60}} = \frac{1}{4} \sum_n \sum_{n' \in \mathcal{V}(n), n'' \in \mathcal{V}(n), n' \neq n''} K_b [\theta_{n'nn''} - \theta_{n'nn''}^0]^2 \quad (3.2.8)$$

où $\mathcal{V}(n)$ est le voisinage de n (jusqu'aux troisièmes voisins), K_s et K_b désignent respectivement les constantes de force des interactions de stretching et bending (elles doivent être choisies selon le type de voisins considérés). $r(nn')$ et $r^0(nn')$ désignent respectivement la distance entre l'atome n et l'atome n' pendant l'élongation et à l'équilibre, $\theta_{n'nn''}$ et $\theta_{n'nn''}^0$ désignent respectivement l'angle entre les segments joignant les atomes n et n' d'une part, et n et n'' d'autre part, pendant la déformation et à l'équilibre.

Ces potentiels doivent être successivement dérivés par rapport aux déplacements $u_\alpha(n)$ de l'atome n dans la direction α et $u_\beta(n')$ de l'atome n' dans la direction β afin d'exprimer les $\Phi_{\alpha\beta}(nn')$ qui sont les termes de la matrice dynamique.

Il est extrêmement important dans ces calculs de veiller à appliquer les bonnes constantes de forces suivant le type de voisins considérés. Repérer systématiquement les voisins de chaque atome est donc une nécessité. On rappelle que dans un C_{60} , tous les atomes de carbone sont équivalents. L'environnement de n'importe quel atome peut donc être schématisé comme sur la figure 3.23. Bien sûr, le réseau des pentagones et hexagones est distordu par la représentation bidimensionnelle sur la figure. L'ordre des voisins de l'atome numéro 1 est indiqué dans la table 3.1.

On constate que les différences de longueur entre les liaisons séparant un pentagone d'un hexagone (d_p) et celles séparant deux hexagones (d_h) permettent un classement précis des voisins de chaque atome. Il est important de veiller à suivre ce classement si l'on souhaite respecter le principe d'action-réaction et obtenir des matrices dynamiques symétriques.

Les constantes de force que nous avons utilisées pour ces interactions sont celles qui figurent sur la table II de la référence [75].

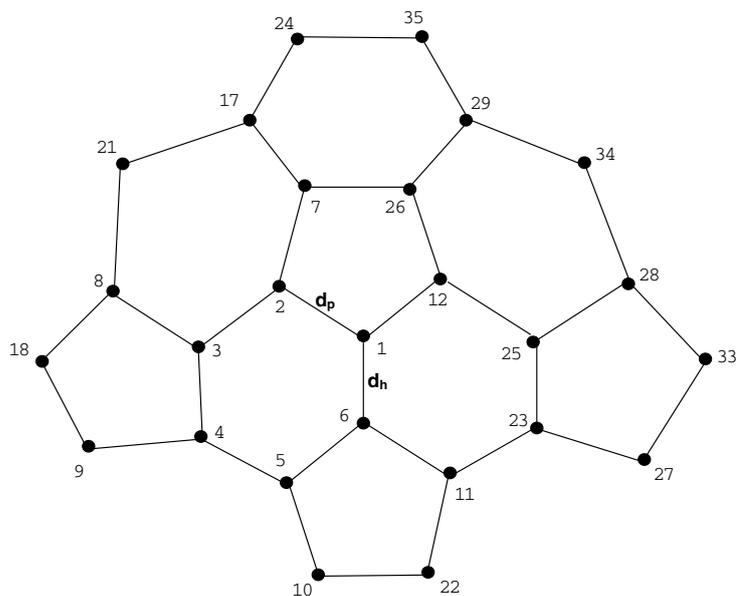


FIG. 3.23: Environnement atomique dans un C_{60} . Les angles et les longueurs interatomique sont arbitraires, la représentation planaire engendrant nécessairement une distorsion. d_p est la distance C-C en bordure de pentagone (1.47 \AA), et d_h est la distance des liaisons C-C joignant les sommets de 2 pentagones (1.40 \AA).

Ordre des voisins de l'atome 1	
Premiers voisins	6

	12 2
Deuxièmes voisins	7
	26

	3 5
	11 25
Troisièmes voisins	4
	23

	10 22

	28 29
	17 8

TAB. 3.1: Coordonées des atomes premiers, deuxièmes et troisièmes voisins de l'atome 1 représenté sur la figure 3.23. Les tirets marquent les augmentations successives de la distance à l'atome 1.

Interactions inter-moléculaires

En ce qui concerne les interactions entre atomes de carbone n'appartenant pas au même objet (tube ou C_{60}), on pourrait rigoureusement définir 3 types de configurations :

- Interactions entre 2 atomes appartenant à 2 C_{60} différents.
- Interactions entre 2 atomes appartenant à 2 tubes différents.
- Interactions entre un atome appartenant à un tube et un atome appartenant à un C_{60} .

Bien que ces trois types d'interactions soient de type van der Waals, elles ne sont pas en toute rigueur identiques. Les potentiels de Lennard-Jones à utiliser devraient donc présenter des coefficients différents. En pratique, un travail récent mené par H. Ulbricht et *al.* [100] a permis la mise au point d'un potentiel de Lennard-Jones décrivant correctement l'interaction entre un C_{60} et une feuille de graphène, et reproduisant assez bien la contribution des forces de van der Waals à l'énergie de cohésion des phases pures du C_{60} cubique faces centrées. Nous avons donc choisi ce potentiel pour décrire toutes les interactions de van der Waals qui surviennent dans notre système. Il s'écrit :

$$V_{vdW}(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (3.2.9)$$

avec $C_{12}=22500 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{12}$ et $C_6=15.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$, et r la distance entre les 2 atomes en interaction.

Tout comme pour le potentiel intra- C_{60} , il est nécessaire de procéder à une double dérivation par rapport aux déplacements des atomes n et n' dans les directions α et β afin d'exprimer les éléments de la matrice dynamique $\Phi_{\alpha\beta}(nn')$ utiles pour le calcul des fréquences et des modes de vibration du système.

3.2.2.2 Expression de la matrice dynamique du système

Dans les systèmes que nous considérons, toutes les particules en interaction sont des atomes de carbone ayant tous la même masse m_C . Afin de simplifier les expressions, nous allons dans la suite noter $D_{\alpha\beta}(n n')$ les éléments de matrice dynamique que nous avons jusque-là appelés $\frac{\Phi_{\alpha\beta}(n n')}{m_C}$.

Nous avons vu dans la partie précédente comment les différentes interactions s'appliquant au sein du système formé par les peapods pouvaient être décrites et exprimées en éléments de la matrice dynamique totale D du système. Cette dernière peut donc s'écrire comme :

$$D = D^{intra-tube} + D^{intra-C_{60}} + D^{inter} \quad (3.2.10)$$

Evidemment, il est très important de rester attentif aux dimensions des matrices dynamiques citées ci-dessus. Telles que nous les avons définies jusqu'à présent, ces matrices ont une dimension de $3N \times 3N$, où N est le nombre de particules du système. Mais N diffère suivant que l'on considère le peapod entier, seulement le tube ou seulement le C_{60} . On convient donc de donner à toutes les matrices dynamiques la même dimension : celle du peapod entier. On complète donc les matrices dynamiques intra-moléculaires $D^{intra-tube}$ et $D^{intra-C_{60}}$ comme montré sur la figure 3.24.

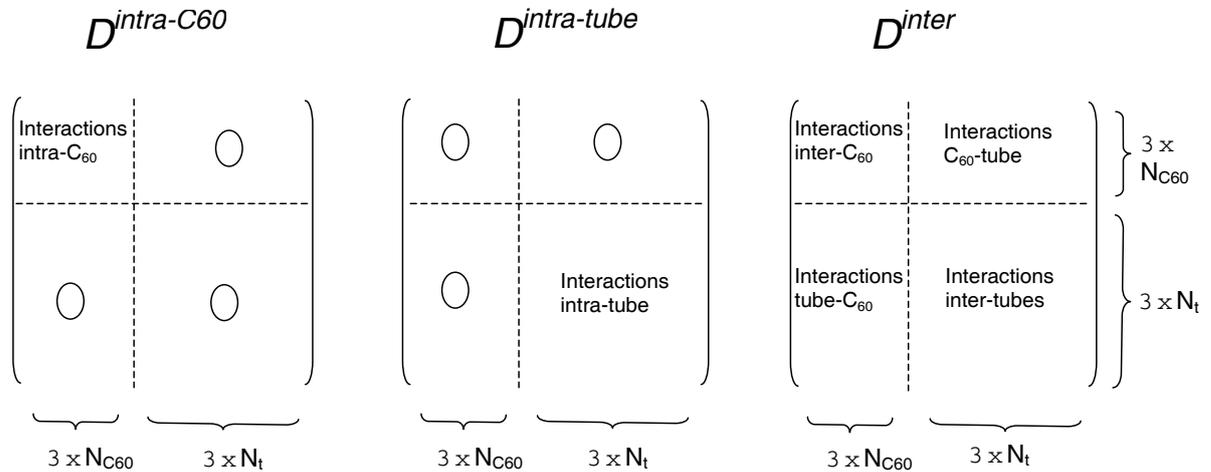


FIG. 3.24: Sous-matrices dynamiques dimensionnées afin de pouvoir être additionnées en une matrice dynamique générale prenant en compte toutes les interactions. N_t est le nombre d'atomes de carbone des nanotubes et $N_{C_{60}}$ est le nombre d'atomes de carbone des C_{60} .

On obtient au final une matrice dynamique qui tient compte de toutes les interactions inter-atomiques dans le système que représentent les peapods.

Il est nécessaire de noter à ce stade que nous ne pouvons définir aucun des termes "centraux" de la matrice dynamique, c'est-à-dire ceux qui ont trait à l'interaction d'un atome n du système avec lui-même. Ces termes n'étant pas obligatoirement nuls, il doivent être pris en compte et calculés avant de procéder à la diagonalisation de la matrice. On utilise pour cela la propriété d'invariance par translation du système. En effet, si tous les atomes sont en mouvement rectiligne uniforme suivant un même vecteur \vec{c} , la somme des forces internes doit être nulle. Il découle donc de l'équation 3.2.2 que :

$$\ddot{\epsilon}_\alpha = 0 = \sum_{\beta n'} D_{\alpha\beta}(n n') \epsilon_\beta \quad (3.2.11)$$

où m_C est la masse d'un atome de carbone. Cette relation devant être vérifiée pour toutes les translations possibles, on obtient :

$$\sum_{n'} D_{\alpha\beta}(n n') = 0 \quad (3.2.12)$$

Les termes centraux de la matrice dynamique peuvent donc finalement se calculer en utilisant :

$$D_{\alpha\beta}(n n) = D_{\alpha\beta}^{inter}(n n) = - \sum_{n' \neq n} D_{\alpha\beta}^{inter}(n n') \quad (3.2.13)$$

Calcul de la matrice de Fourier du système

Il a été expliqué dans la première partie de ce chapitre que dans le cadre des modèles de dynamique des réseaux que nous utilisons, les mouvements des atomes de carbone étaient considérés comme oscillatoires autour de leur position d'équilibre et décrits par une onde de Bloch afin de tenir compte de la périodicité du système. On réalise donc les calculs sur une "maille" du système que l'on définit pour les peapods comme présenté sur la figure 3.25.

Un peapod isolé peut être représenté comme un empilement vertical 1-D de mailles comprenant un tronçon de nanotube et un C_{60} en son centre. Grâce aux résultats de la diffraction, on sait que la distance caractéristique entre les C_{60} est proche de 9.8 \AA . On choisit donc cette valeur comme paramètre de maille \vec{T} du système. Tout le problème consiste alors à trouver un nanotube de carbone dont le diamètre correspond à celui déterminé par diffraction (autour de 13.6 \AA), et dont la hauteur de maille soit commensurable avec \vec{T} . Sur la figure 3.25, on a choisi de former une maille de peapod en empilant 4 mailles de nanotube (10,10), puisque on a alors : $\vec{T} = 4 \times 2.46 = 9.84 \text{ \AA}$. Dans le cas d'un faisceau de peapods, on suppose une périodicité infinie selon les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du réseau des tubes dans le faisceau.

On introduit donc une notation prenant en compte l'indice l de la maille et t du tube dans le repérage des atomes. On désignera désormais par $\vec{r}^t(n)$ la position du n -ième atome situé dans l -ième maille du t -ième peapod.

La périodicité du système est donc prise en compte en choisissant les solutions de l'équation du mouvement 3.2.2 sous la forme suivante :

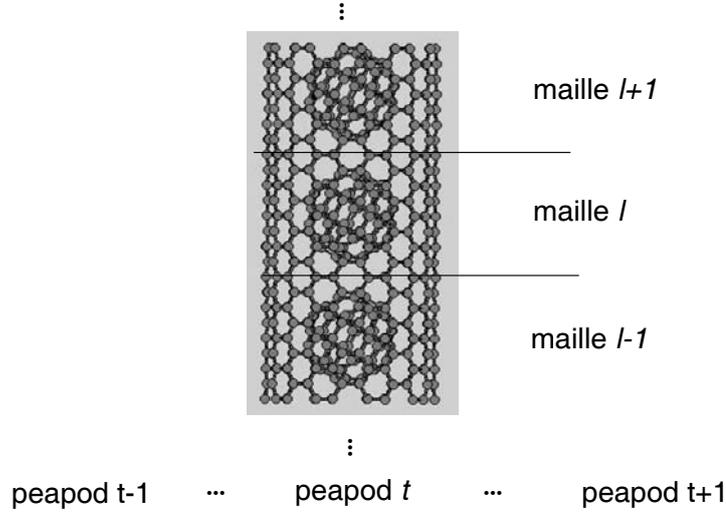


FIG. 3.25: Schéma d'un exemple de maille élémentaire utilisée pour les calculs de dynamique des réseaux dans les peapods. Les points de suspension marquent la périodicité du système. Les différents peapods composant un faisceau se trouvent sur le réseau hexagonal qui décrit classiquement la structure des faisceaux de nanotubes.

$$\vec{u}_\tau \left(\begin{smallmatrix} tl \\ n \end{smallmatrix} \right) = \vec{U}(n) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}(tl) - \omega\tau)} \quad (3.2.14)$$

où τ représente le temps. On peut alors réécrire l'équation du mouvement de la manière suivante :

$$-\omega^2 U_\alpha \left(\begin{smallmatrix} tl \\ n \end{smallmatrix} \right) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}(tl) - \omega\tau)} = - \sum_{t'l'n'\beta} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} tl & t'l' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right) U_\beta(n') e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega\tau)} \quad (3.2.15)$$

d'où :

$$\omega^2 U_\alpha \left(\begin{smallmatrix} tl \\ n \end{smallmatrix} \right) = \sum_{n'\beta} \left(\sum_{t'l'} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} tl & t'l' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t'l') - \vec{r}(tl))} \right) U_\beta(n') \quad (3.2.16)$$

Il est très important de savoir que les valeurs de la matrice dynamique $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} tl & t'l' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right)$ ne dépendant pas explicitement des mailles (tl) et $(t'l')$, mais de leur position relative $\vec{r}(t'l') - \vec{r}(tl)$. Par voie de conséquence, les éléments de matrice $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} tl & t'l' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right)$ et $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} t''l'' & t'''l''' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right)$ sont égaux si $\vec{r}(t'l') - \vec{r}(tl) = \vec{r}(t''l'') - \vec{r}(t''l'')$. Il s'ensuit que :

$$\sum_{t'l'} D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} tl & t'l' \\ n & n' \end{smallmatrix} \right) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(t'l') - \vec{r}(tl))} = D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} nn' \\ \vec{q} \end{smallmatrix} \right) \quad (3.2.17)$$

est indépendant de (tl) . La matrice $\tilde{D}(\vec{q})$ comprenant les éléments de matrice $D_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ nn' \end{smallmatrix} \right)$ est la matrice de Fourier du système, de dimension $3N_{maille} \times 3N_{maille}$, où N_{maille} est le nombre d'atomes dans une maille. Dans l'exemple que nous avons montré sur la figure 3.25, ses dimensions sont $3 * (60 + (4 * 40)) \times 3 * (60 + (4 * 40))$, soit 660×660 .

En pratique, il est commode de considérer un ensemble de 3 mailles verticales de peapod afin de prendre en considération toutes les interactions de chacun des atomes appartenant à la maille du milieu (maille l dans la figure 3.25) avec les autres atomes du système. Si 2 atomes en interaction n'appartiennent pas à la même maille, il faut multiplier le terme correspondant dans la matrice dynamique par un terme de phase de la forme $e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}(l') - \vec{r}(l))}$. Afin d'obtenir les courbes de dispersion et la densité d'états de phonons du système, on diagonalise cette matrice dynamique pour le plus grand nombre possible de valeurs de \vec{q} dans la première zone de Brillouin du système (voir figure 3.11).

3.2.2.3 Dynamique des peapods en phase monomère

Nous considérons tout d'abord l'hypothèse dans laquelle les C_{60} sont sous la forme de monomères en interaction de van der Waals à l'intérieur du nanotube. Les résultats numériques obtenus grâce au modèle de dynamique des réseaux présenté dans la partie précédente sont rapportés ici pour des peapods isolés et pour des peapods en faisceaux.

Peapod isolé

Nous avons d'abord recherché la position et l'orientation optimale du C_{60} lorsqu'il est inséré à l'intérieur d'un nanotube (10,10). Pour cela, le potentiel total d'interaction inter-moléculaire a été calculé pour différentes positions suivant la hauteur de la maille et différents angles de rotation autour de l'axe du faisceau. On a toujours considéré que le C_{60} se plaçait sur l'axe central longitudinal du tube, conformément aux observations réalisées au MET sur des peapods de dimensions similaires et en bon accord avec les simulations réalisées sur les peapods.

Le tracé tridimensionnel de la valeur du potentiel d'interaction inter-moléculaire en fonction de la position du C_{60} le long du tube et de l'angle de rotation du C_{60} autour de l'axe du nanotube est représenté sur la figure 3.26. On voit apparaître sur cette figure la périodicité verticale du nanotube (10,10), dont la hauteur de la maille vaut 2.46 Å. En ce qui concerne la périodicité en fonction de l'angle de rotation du C_{60} , on trouve 5 périodes sur un angle de rotation de 3.14 radians, soit 10 périodes sur un tour complet, ce qui correspond aussi à la symétrie du tube. On choisit de se placer dans le minimum de potentiel le plus proche de la configuration initiale afin de calculer les courbes de dispersion ainsi que la densité d'états de phonons.

On a vu dans la partie précédente que si l'on considérait un peapod de type $C_{60}@ (10,10)$, on comptait dans la maille élémentaire 220 atomes, ce qui entraîne l'existence de 660

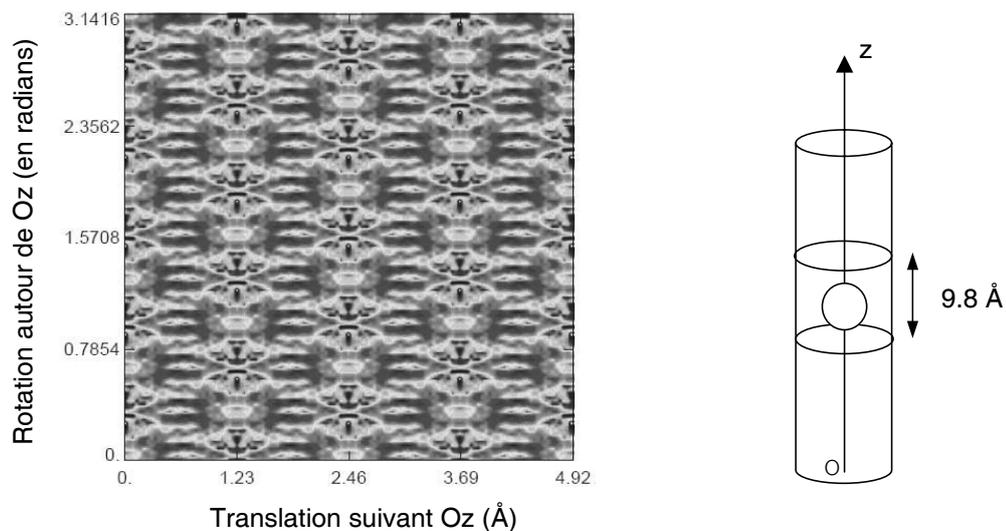


FIG. 3.26: Potentiel d'interaction inter-moléculaire entre le C_{60} et le nanotube pour différentes translations/orientations du C_{60} . Les zones les plus sombres correspondent aux minimums du potentiel.

modes propres, et donc autant de courbes de dispersion. Il n'est pas intéressant de présenter ici l'allure des 660 courbes de dispersion sur la totalité des énergies possibles. En effet, la figure serait alors beaucoup trop chargée pour être en mesure d'en discuter. Nous commençons donc par montrer sur la figure 3.27 la densité d'états sur la totalité de la

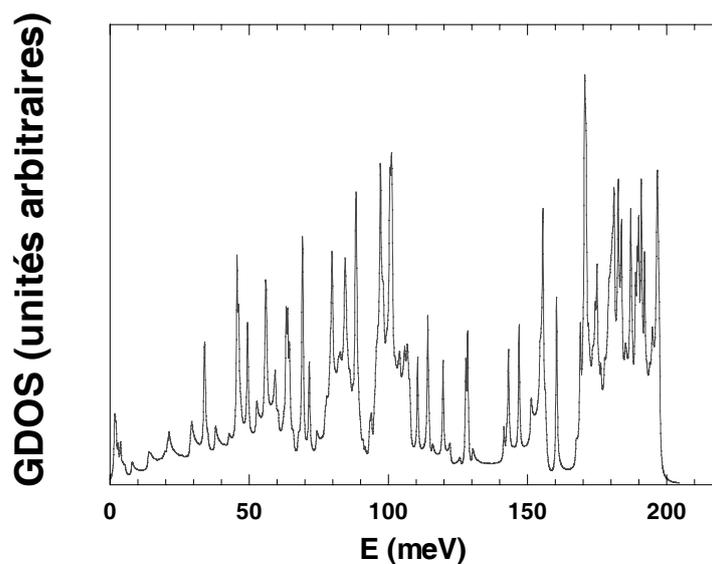


FIG. 3.27: Densité d'états de phonons calculée pour un peapod $C_{60}@ (10,10)$ isolé.

gamme d'énergie, qui résulte de la sommation de ces courbes de dispersion dans la seule direction que compte la première zone de Brillouin unidimensionnelle du peapod isolé.

On reconnaît les massifs caractéristiques de la GDOS du nanotube (10,10) isolé présentée dans la partie dédiée à la dynamique des nanotubes de carbone monofeuillets. En effet, les contributions à 60, 85, 100, 155 et 185 meV apparaissent nettement comme une ligne de base de la GDOS. Sur celle-ci se greffent de nombreux pics correspondant aux modes de vibration du C_{60} . En particulier, pour toute la gamme d'énergies supérieures à 30 meV, les excitations qui apparaissent sont d'origine intra- C_{60} et donc très faiblement dispersives, ce qui explique la finesse des pics observés dans la densité d'états.

La zone d'énergies comprises entre 0 et 40 meV présente un intérêt particulier dans le cas des phases pures du C_{60} . La figure 3.28 montre les courbes de dispersion et la densité d'états de peapods monomères dans cette gamme d'énergie.

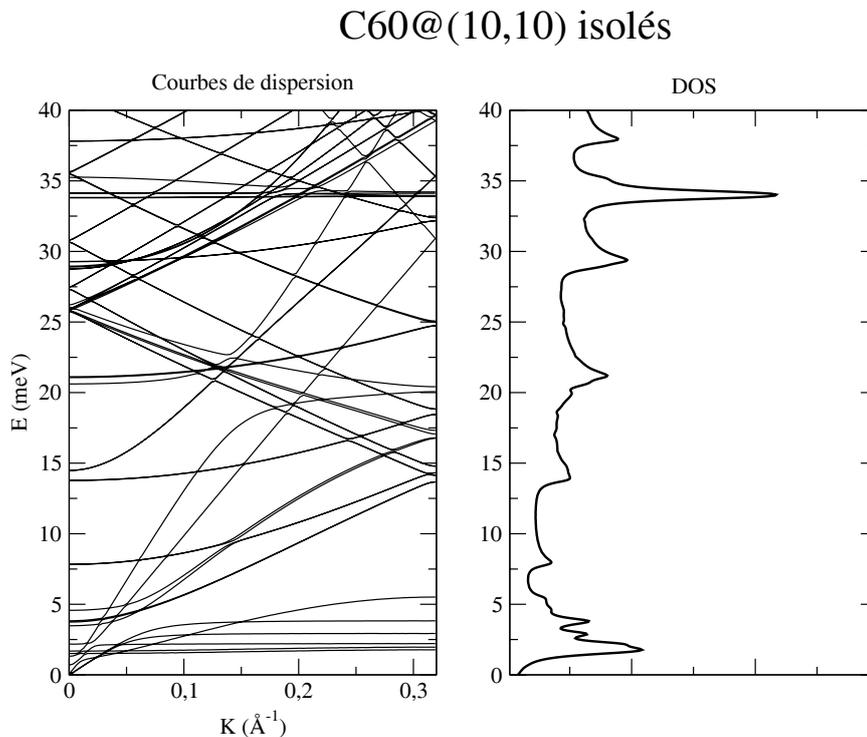


FIG. 3.28: Courbes de dispersion et densité d'états de phonons calculées pour un peapod $C_{60}@(10,10)$ isolé, entre 0 et 40 meV.

On peut constater que le nombre de courbes de dispersion est assez important, ce qui est normal si on considère le grand nombre d'atomes dans une maille élémentaire. On reconnaît les courbes de dispersion relatives à des modes de vibration du nanotube (10,10) isolé (voir figure 3.12), à la différence près que la zone de Brillouin est ici 4 fois plus courte

que dans le cas du nanotube seul, puisque la maille d'un peapod isolé est constituée par l'empilement de 4 mailles de (10,10). En conséquence, les courbes de dispersion relatives aux nanotubes sont repliées 4 fois sur la longueur de l'espace réciproque considéré. Il se rajoute à ces courbes de dispersion celles qui sont relatives aux vibrations des C_{60} . Ces modes peuvent être classés comme suit :

- Entre 0 et 5 meV, on trouve un ensemble de contributions provenant principalement de modes inter-moléculaires entre le tube et les C_{60} (voir figure 3.29). Toutefois, le premier mode de déformation des nanotubes contribue dans cette région à une énergie de 3.8 meV (sensiblement plus grande que dans le cas du (10,10) isolé où l'énergie du même mode vaut 2.7 meV).
- A 6, 14, 22, 29 et 37 meV, les modes au profil asymétrique observés sont attribuables au nanotube.
- Le pic intense à $\simeq 33$ meV correspond au mode du C_{60} de symétrie $H_g(1)$, très faiblement dispersif.

La figure 3.29 donne une description des modes de vibration inter-moléculaires contribuant au massif entre 0 et 5 meV, calculés en centre de zone.

Les 4 premiers modes d'énergie nulle présentent des dispersions différentes lorsque l'on s'éloigne du centre de zone. Ainsi, les modes de translation suivant l'axe du tube (Oz) et de rotation autour de cet axe sont logiquement les plus dispersifs en énergie. Ils contribuent dans la densité d'états en bord de zone, où ils deviennent moins dispersifs. Les librations des C_{60} à l'intérieur du tube sont des modes très peu dispersifs, qui participent majoritairement au premier pic à ~ 2 meV. L'énergie des modes de translations transversales du C_{60} dans le tube augmente faiblement aussi en s'éloignant du centre de zone. Ces modes engendrent les petits pics à 3 et 4 meV dans la densité d'états.

On constate donc finalement que, tout comme dans le cas des phases ne contenant que du C_{60} , les modes inter-moléculaires du C_{60} contribuent pour des énergies inférieures à 5 meV dans la densité d'états. Les modes du C_{60} suivants n'apparaissent qu'à 33 meV avec le premier mode intra-moléculaire. La séparation entre modes intra et inter-moléculaires est donc bien marquée, mais le gap n'apparaît pas puisque des modes de déformation des tubes de basse énergie apparaissent à l'intérieur de cette zone. Nous verrons plus loin comment il est possible de séparer les contributions venant des C_{60} de celles venant des tubes.

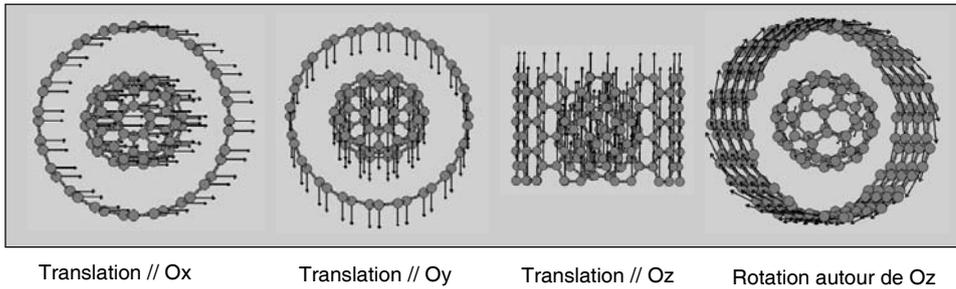
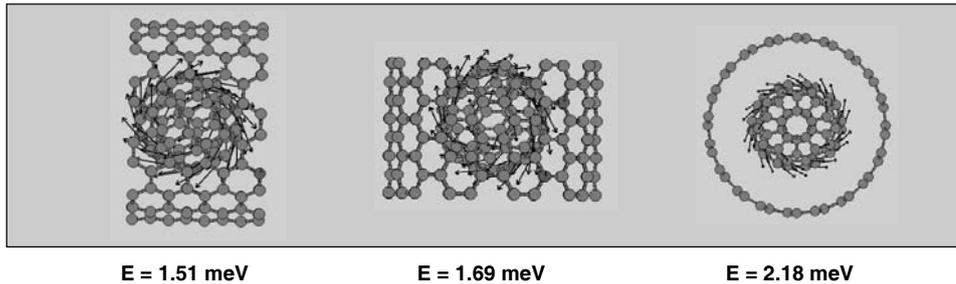
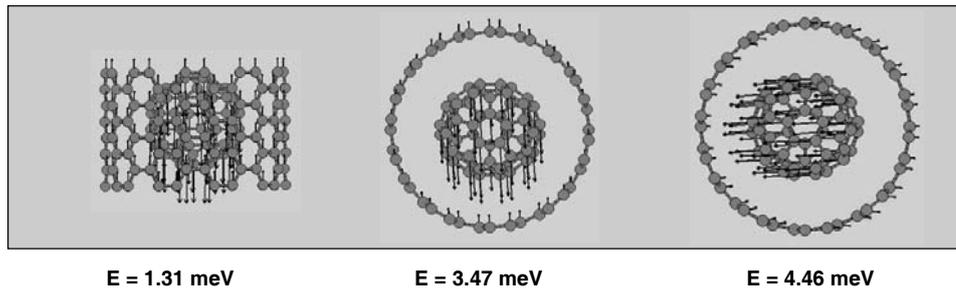
Modes d'ensemble ($E=0$ meV)Librations du C_{60} Translations du C_{60} par rapport au tube

FIG. 3.29: Modes de vibration inter-moléculaires en centre de zone pour un peapod isolé formé par des C_{60} monomères à l'intérieur d'un nanotube (10,10).

Faisceau de peapods

On considère un faisceau infini de peapods, où il existe des interactions de van der Waals entre les tubes adjacents. On a considéré qu'il n'y avait aucune interaction entre un C_{60} et un des tubes voisins de celui dans lequel le C_{60} est inséré. La densité d'états obtenue dans ce cas est présentée sur la figure 3.30.

On peut constater que la structure en faisceaux ne modifie quasiment pas la densité d'états pour les valeurs d'énergie supérieures à 20 meV. Par contre, des modifications sensibles peuvent être observées aux petites énergies, dans la région des modes inter-moléculaires. En effet, les modes de translation et de rotation d'ensemble ne sont plus

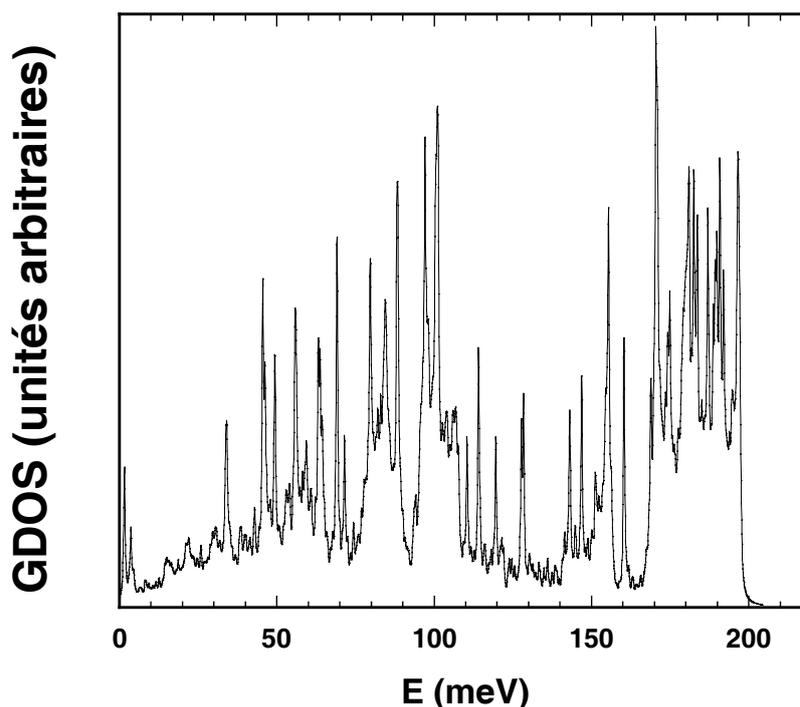


FIG. 3.30: Densité d'états de phonons d'un échantillon de peapods en faisceaux, formés par des C_{60} monomères insérés à l'intérieur de nanotubes de carbone (10,10).

d'énergie nulle en centre de zone à cause des interactions avec les tubes voisins. La forme de la GDOS aux énergies inférieures à 5 meV se trouve donc modifiée par rapport au cas des peapods isolés, mais on retrouve toutefois à peu près les mêmes contributions aux mêmes énergies. En particulier, la structure en faisceaux ne remet pas du tout en cause le découpage de la GDOS en zones inter et intra-moléculaires, et ne déplace pas les bornes en énergie de ces zones.

3.2.2.4 Dynamique des peapods en phase dimère

Après avoir considéré le cas où les C_{60} insérés dans les nanotubes de carbone formaient des chaînes de monomères en interaction de van der Waals, nous avons envisagé le cas où les C_{60} formaient des dimères C_{120} à l'intérieur des tubes. Dans cette hypothèse, l'intérieur des nanotubes de carbone est rempli par des chaînes de dimères en interaction de van der Waals. La maille élémentaire d'un tel peapod correspond donc à 1 dimère aligné au centre d'un nanotube de carbone de longueur adéquate. On ne considèrera pour la clarté de cette partie que le cas des peapods en phase dimère isolés, en gardant à l'esprit que dans le cas des peapods en faisceaux, des différences mineures affectent la GDOS aux basses énergies.

Nous avons d'abord construit le dimère sur la base des travaux réalisés par H. Schober [72, 74]. Dans le cadre de cette étude, le C_{120} est formé de C_{60} liés par une cycloaddi-

Paramètre	Constantes de forces (10^3 dyn/cm)
F_{inter}	200
K_1	40
K_2	30

TAB. 3.2: Constantes de forces employées pour modéliser les interactions dans les cycloadditions. K_1 et K_2 désignent respectivement les constantes de force angulaires relatives à l'angle entre une liaison commune à 2 hexagones et la liaison inter- C_{60} , et à l'angle entre une liaison commune à un hexagone et un pentagone et la liaison inter- C_{60} .

tion [2+2]. Cette liaison est réalisée en plaçant 2 C_{60} face à face, de telle sorte que 2 doubles liaisons appartenant aux 2 C_{60} se placent en face l'une de l'autre. Les positions des 2 atomes participant à ces doubles liaisons sur chacun des C_{60} ont alors été légèrement changées, de manière à ce qu'après le pontage des C_{60} , les anciennes doubles liaisons soient remplacées par des simples liaisons de longueur 1.56 Å, et que les 2 liaisons formées entre les C_{60} valent 1.58 Å. La structure en cage des C_{60} n'est dans cette approximation que faiblement modifiée, mais il est probable que les déformations occasionnées par la cycloaddition soient en réalité plus importantes. Toutefois, l'adoption de cette structure a permis de réaliser des calculs sur les phases de C_{60} dimérisé dont les résultats sont en bon accord avec les densités d'états expérimentales. Notons enfin que la déformation de la cage occasionnée par le déplacement des atomes participant à la cycloaddition engendre une nette complication du calcul des modes intra- C_{60} , puisque les atomes de carbone ne sont alors plus tous équivalents.

Bien sûr, des constantes de forces spécifiques doivent être employées pour modéliser les interactions inter-atomiques à l'intérieur de la cycloaddition. Ces valeurs, présentées dans le tableau 3.2, sont extraites de la référence [74].

F_{inter} désigne la constante de raideur pour l'élongation inter- C_{60} , et les valeurs de K sont définies telles que $K = \frac{1}{r_1 r_2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \alpha^2}$, c'est-à-dire comme la dérivée seconde du potentiel Φ du système par rapport à l'angle α , divisée par les longueurs r_1 et r_2 des liaisons impliquées dans l'angle α .

Au terme des premiers calculs de dynamique des réseaux que nous avons réalisés sur cette structure, nous nous sommes rendu compte que le choix du nanotube à employer posait aussi un problème. En effet, notre choix s'est d'abord naturellement posé sur l'empilement de 8 mailles de nanotube (10,10), correspondant à une périodicité de 19.68 Å. Malheureusement, le calcul des énergies des modes propres a donné des valeurs négatives pour les modes de translation du dimère à l'intérieur des nanotubes, ce qui témoigne d'un état de départ qui n'est pas à l'équilibre.

En fait, le dimère a une longueur plus faible que 2 monomères en interaction de van der Waals, et donc l'utilisation de 8 mailles de (10,10) engendre une distance inter-dimère trop grande, loin de la distance d'équilibre. Il faut donc trouver un nanotube dont la maille ait une longueur commensurable avec la période de la chaîne de dimères, que l'on peut estimer de l'ordre de 18.3 Å. Bien sûr, son diamètre doit rester de l'ordre de 13.6 Å.

Le nanotube qui correspond le mieux à nos besoins est celui d'hélicité (12,8), dont le

diamètre vaut 13.6 Å et dont la longueur de la maille mesure 18.6 Å. Une représentation de la maille élémentaire du peapod $C_{120}@ (12,8)$ est donnée sur la figure 3.31.

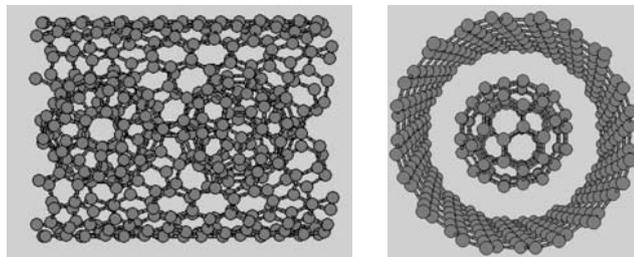


FIG. 3.31: Schéma d'une maille d'un peapod de type $C_{120}@ (12,8)$, en vue longitudinale (*gauche*) et en coupe transversale (*droite*).

Une fois ce nanotube choisi, le mode opératoire est resté le même que dans le cas d'une chaîne de monomères insérée dans un nanotube (10,10). En premier lieu, le potentiel total des interactions entre le C_{120} et le nanotube (12,8) a été calculé pour différentes orientations du dimère dans le tube. Le résultat de ces calculs est présenté sur la figure 3.32.

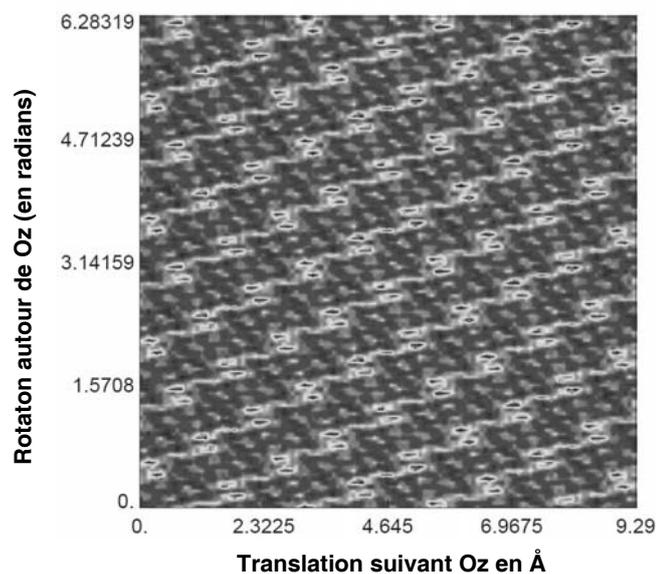


FIG. 3.32: Potentiel d'interactions entre le dimère et le tube (12,8) en fonction de la translation du dimère le long de l'axe Oz du tube et de l'angle de rotation du dimère autour de ce dernier.

On constate que la périodicité du potentiel est nettement différente de celle observée dans le cas du C_{60} dans un nanotube (10,10). On se place pour réaliser la suite des calculs dans un minimum de ce potentiel (une des tâches sombres entourée d'un halo plus clair)

en déplaçant le C_{120} d'une translation et d'une rotation adéquates.

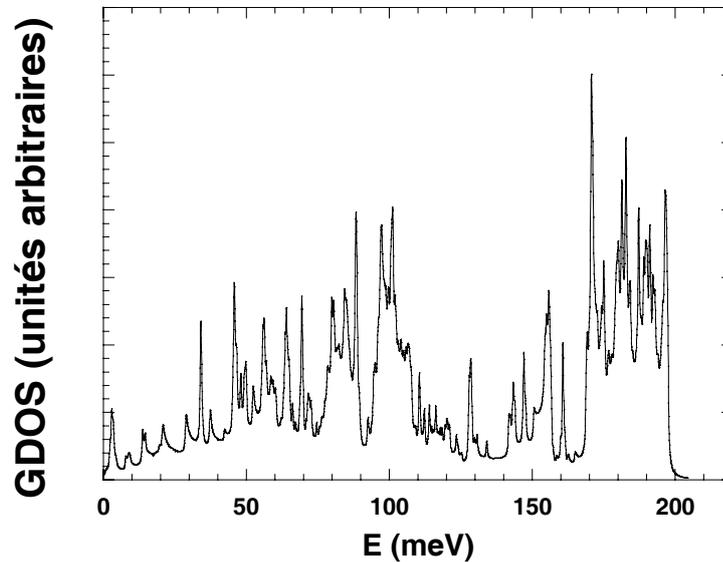


FIG. 3.33: Densité d'états de phonons d'un échantillon de peapods isolés formés par une chaîne de dimères C_{120} insérée dans un nanotube (12,8).

La densité d'états calculée pour le cas de peapods formés de C_{120} à l'intérieur de tubes (12,8) isolés dans la totalité de la gamme d'énergie des modes de vibration est présentée sur la figure 3.33.

Pour les énergies supérieures à 30 meV, on reconnaît dans cette densité d'états les caractéristiques que nous avons décrites dans la GDOS des peapods monomères isolés et en faisceaux, à savoir les massifs liés aux vibrations intra-tubes, sur lesquels se greffent des pics étroits liés aux vibrations intra- C_{60} . Par contre, la partie basses énergies de la GDOS des peapods dimérisés diffère sensiblement de celle des peapods en phase monomère. Les courbes de dispersion ainsi que la GDOS dans cette gamme d'énergie sont représentées sur la figure 3.34.

Les énergies des modes relatifs au nanotube (12,8) diffèrent peu de celles que l'on a calculées pour un nanotube (10,10). On trouve ainsi des modes de déformation intra-tube à 2.7, 7.9, 14, 21, 28.9 meV. On peut noter que les modes à 2.7 et 14 meV sont confondus avec d'autres modes sur lesquels nous reviendrons un peu plus loin. En ce qui concerne les C_{60} , on voit toujours apparaître le premier mode intra- C_{60} de symétrie $H_g(1)$ à 33 meV, et celui-ci ne semble pas trop affecté par la cycloaddition qui lie les C_{60} par paires. Cela est certainement dû à la faible déformation que nous imposons arbitrairement à la cage du C_{60} pour tenir compte de la cycloaddition. En réalité, cette déformation pourrait être plus importante, et ainsi engendrer des perturbations plus sensibles dans le profil et la position de ce mode.

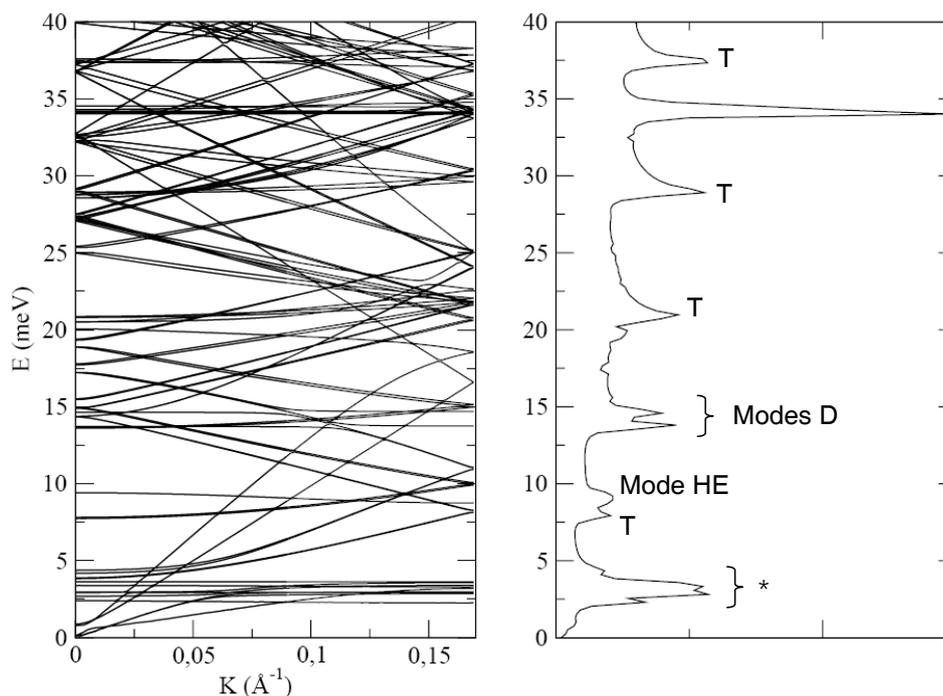


FIG. 3.34: Courbes de dispersion et densité d'états de phonons d'un échantillon de peapods isolés formés par une chaîne de dimères C_{120} insérée dans un nanotube (12,8), pour des énergies allant de 0 à 40 meV. Les symboles T indiquent des modes de déformation du tube (12,8), le mode HE désigne un mode particulier de vibration du dimère appelé "haltères d'Einstein", les modes D sont représentés sur la figure 3.35 et la composition du massif repéré par le signe * est détaillée dans le texte.

En ce qui concerne le premier massif repéré par * dans la figure 3.34, le tracé des vecteurs propres en centre de zone nous apprend qu'il est constitué essentiellement de modes de librations des dimères dans sa partie inférieure, et de translations des dimères dans sa partie supérieure. La figure 3.35 illustre quelques-uns des modes qui contribuent à la densité d'états dans cette gamme d'énergie.

Les modes a), c) et d) contribuent à la partie inférieure du premier large pic centré autour de $\simeq 3$ meV. Le mode b) participe à la partie hautes énergies de ce même pic. Si il n'est pas surprenant de constater que les énergies des modes c) et d) (librations d'ensemble du dimère autour d'un axe perpendiculaire à l'axe du dimère et passant par son centre de gravité) sont proches, la différence d'énergie entre les modes a) et b) est a priori moins intuitive. En effet, ces modes correspondent tous deux à des mouvements de libration de chacune des cages autour d'axes parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe du dimère. Toutefois, le fait que la cycloaddition soit "planaire" (la double liaison forme un rectangle) engendre une différence d'énergie selon que les mouvements ont lieu dans le plan de la liaison (mode b) de haute énergie) ou perpendiculairement à celui-ci (mode a) de basse énergie).

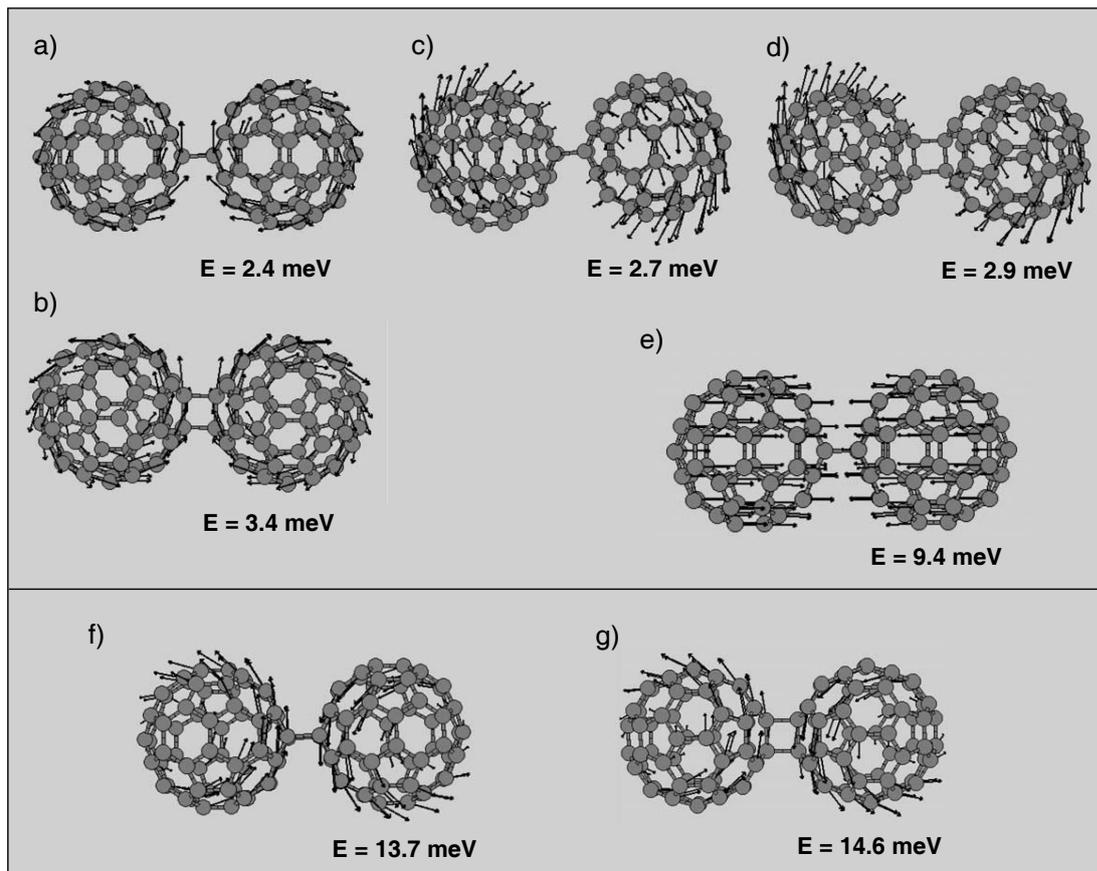


FIG. 3.35: Modes inter- C_{60} du C_{120} intervenant aux basses énergies. Le tube (12,8) contenant le dimère n'a pas été représenté pour la clarté des figures. Les modes a) à d) composent le premier massif de la GDOS (noté * sur la figure 3.34), le mode e) est noté HE sur celle-ci et les modes f) et g) sont notés D.

Le mode e) est plus connu sous le nom de mode des haltères d'Einstein, et apparaît dans la GDOS autour d'une énergie de 9.5 meV. Enfin, les modes f) et g) qui apparaissent respectivement dans la GDOS à 13 et 14 meV ressemblent beaucoup aux modes a) et b), sauf que les librations sont en phase, alors qu'elles étaient en opposition de phase dans le cas des 2 premiers modes.

Finalement, il est intéressant de constater que la principale différence entre les GDOS des peapods en phase monomère et dimère réside en la présence de modes impliquant les C_{60} des dimères dans ce qu'on a défini comme la zone de gap des C_{60} monomères.

3.2.2.5 Dynamique des peapods en phase polymère

La dernière configuration que nous avons envisagée dans nos calculs de dynamique des réseaux consiste en une chaîne de C_{60} totalement polymérisés à l'intérieur des nanotubes.

Il n'y a donc plus dans cette configuration d'interactions de van der Waals entre les C_{60} , qui sont tous liés entre eux par les cycloaddition [2+2] que nous avons définies dans la partie traitant de la dynamique des peapods en phase dimère.

Dans ce dernier cas, le problème de la commensurabilité entre la chaîne de C_{60} polymérisés et la hauteur de la maille du nanotube se pose à nouveau. Nous avons donc cherché un nanotube dont le diamètre diffère peu de celui d'un (10,10), mais dont la longueur soit adaptée au paramètre de maille des C_{60} polymérisés, c'est-à-dire 8.6 Å. Cette longueur est beaucoup plus faible que les 9.1 Å mesurés expérimentalement dans les phases polymères du C_{60} , mais là encore il convient de rappeler que nous n'autorisons qu'une très faible distorsion de la cage des C_{60} afin de simplifier les calculs. En réalité, une déformation plus importante doit affecter la structure des cages, et avoir tendance à les rendre ovoïde selon l'axe des polymères. On ne tiendra donc pas pour absolues les valeurs des énergies attribuées aux modes de vibration des C_{60} polymérisés, et on gardera en tête qu'elles sont soumises à une incertitude un peu plus importante que dans les 2 cas précédents (monomères et dimères).

Le SWNT zigzag (17,0) possède un diamètre de 13.3 Å (proche de 13.6 Å) et comme tous les zigzags une hauteur de maille de 4.26 Å. On prend donc 2 mailles de (17,0) afin de construire la super maille du peapod, comme présenté sur la figure 3.36.

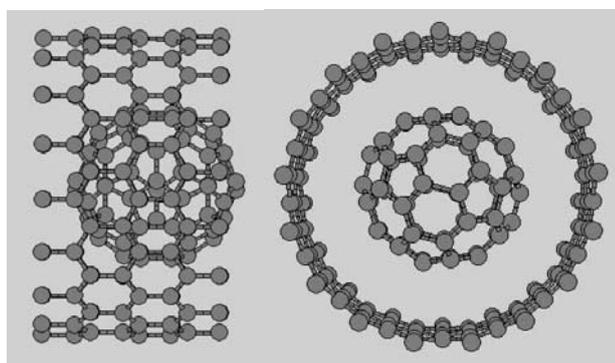


FIG. 3.36: Schéma de la maille d'un peapod polymérisé construit à l'aide de 2 mailles de (17,0), vue suivant une coupe longitudinale où l'axe du tube est horizontal (*gauche*) et transversale (*droite*). Notons que les liaisons inter- C_{60} ne sont pas représentées sur cette figure.

Comme dans les 2 cas précédents, la première étape des calculs consiste à trouver l'orientation des C_{60} qui minimise le potentiel d'interaction entre les C_{60} et le nanotube. Dans le cas du peapods polymère, la carte du potentiel est donnée sur la figure 3.37.

On peut constater, comme dans le cas des peapods monomères et dimères, que la symétrie du potentiel d'interaction C_{60} -nanotube est proche de celle du nanotube. En effet, on compte 17 périodes lorsque l'on fait décrire aux C_{60} un tour complet, et 4 périodes lorsque on translate la chaîne polymère de la totalité de la hauteur de la maille. Cela est

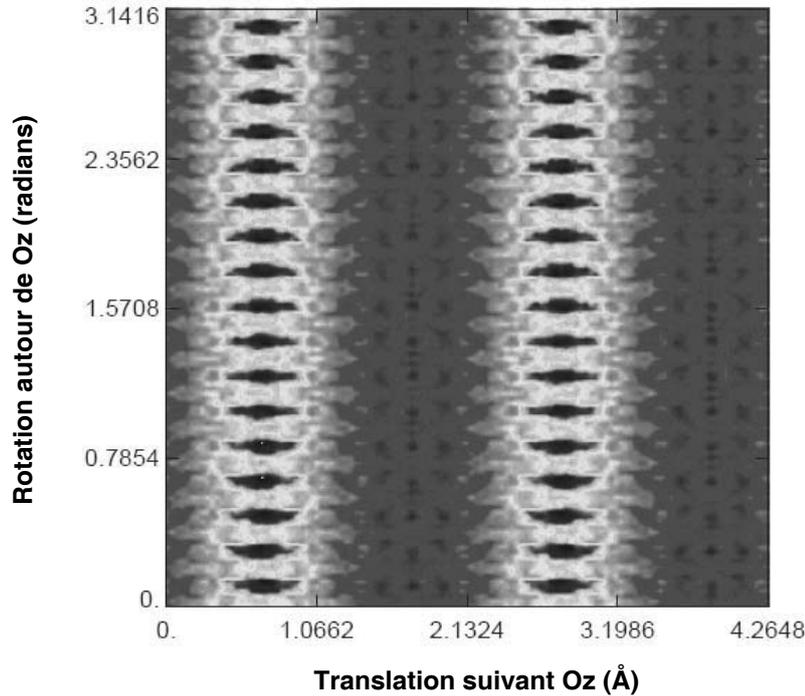


FIG. 3.37: Cartographie du potentiel d'interaction C_{60} -nanotube (17,0) en fonction de la translation des C_{60} le long de l'axe (Oz) du tube et en fonction de l'angle de rotation des C_{60} autour de cet axe. Les minimums du potentiel correspondent aux aires les plus sombres.

certainement lié à la très haute symétrie des C_{60} par rapport à celle des nanotubes.

Après s'être placés dans un minimum du potentiel d'interaction $(C_{60})_n$ -tube, on calcule les courbes de dispersion et la GDOS et on présente le résultat sur la figure 3.38 dans le cas d'un peapod isolé.

Comme la zone des grandes énergies change peu par rapport au cas des peapods où les C_{60} sont en phase monomère ou dimère, nous ne nous intéressons qu'à la zone des énergies inférieures à 40 meV. A l'intérieur de celle-ci, on peut commencer par repérer les pics relatifs aux premiers modes de déformation des nanotubes à 5.5, 8.5, 15, 22, 30 et 37 meV, dont la position est légèrement décalée vers les hautes énergies par rapport au cas des peapods monomères et dimères, où les tubes utilisés étaient de diamètre encore plus proches. D'autre part, le premier mode intra- C_{60} apparaît aux environs de 34.5 meV, donc légèrement durci par rapport aux cas précédents, ce qui est en bon accord avec la rigidification structurale qu'implique la polymérisation totale de la chaîne de C_{60} .

Les changements sont les plus importants dans la zone des énergies inférieures à 20 meV. On peut tout d'abord remarquer que le pic principal du premier groupe de raies est centré autour de 4 meV, et donc sensiblement plus haut en énergie que dans le cas des dimères (3 meV) et des monomères (2 meV). En fait, on sait que ce pic correspond aux modes

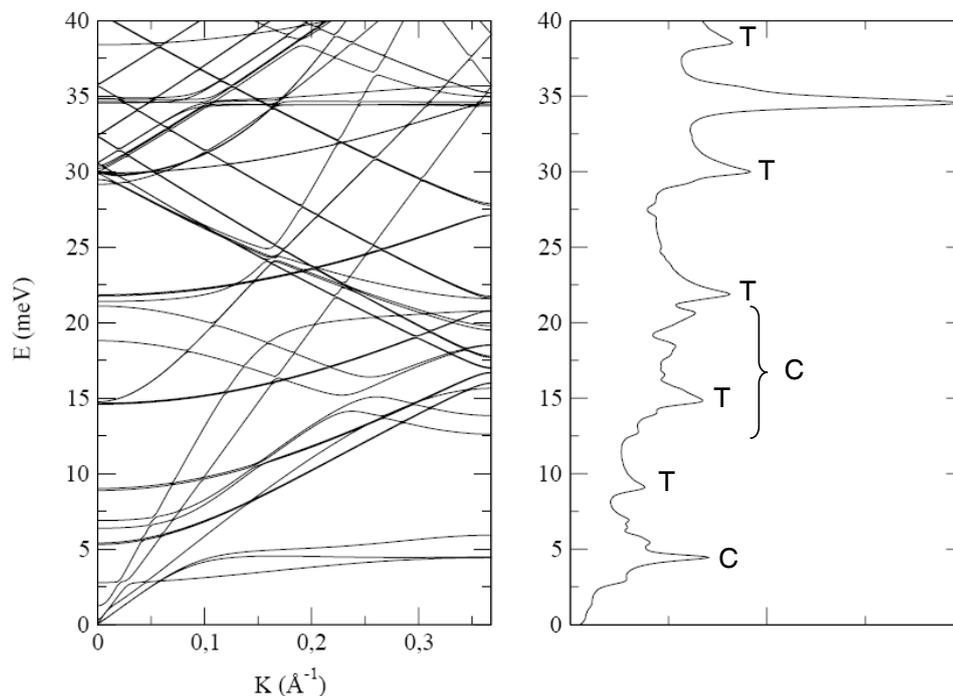


FIG. 3.38: Courbes de dispersion et densité d'états de phonons d'un peapod isolé formé par une chaîne infinie de polymères de C_{60} à l'intérieur des nanotubes (17,0). Les modes repérés par la lettre T sont relatifs aux tubes et les C concernent les C_{60} polymérisés.

de translations transversales des C_{60} à l'intérieur des nanotubes, et la forme des courbes de dispersion relatives à ces modes nous indique que c'est principalement le bord de zone qui contribue. Chaque C_{60} possédant 2 cycloadditions dans la phase polymère, il semble normal que les modes de translations des C_{60} en bord de zone soient rigidifiés par rapport à la phase dimère (monomère), dans laquelle chaque C_{60} possède 1 (0) cycloaddition. Remarquons enfin que le profil de la GDOS dans la gamme d'énergie s'étendant de ~ 12 meV à 22 meV présente un relief plus important que dans les 2 cas précédents. Cette intensité supplémentaire est attribuable aux modes de librations des C_{60} autour d'axes perpendiculaires à l'axe du polymère. En effet, ces modes deviennent beaucoup plus énergétiques que dans les phases monomère et dimère à cause de la rigidité accrue du polymère.

Finalement, on assiste globalement à un déplacement du poids spectral vers les plus hautes valeurs d'énergie lorsque l'on passe d'une configuration où les C_{60} résident dans les tubes à l'état de monomère à une structure polymérique. Ce résultat nous rappelle les observations réalisées sur les phases pures du C_{60} . En outre, l'apparition de modes dans la zone [8-20 meV] dans les phases dimères et polymères va nous permettre d'exploiter les résultats expérimentaux de DIN présentés plus haut.

3.2.3 Comparaison théorie-expérience

Nous avons calculé et interprété en utilisant la dynamique des réseaux les densités d'états attendues pour des échantillons de peapods de structures différentes. En effet, les hypothèses suivantes ont été successivement considérées :

- Chaînes de C_{60} sous forme de monomères insérées dans des nanotubes (10,10).
- Chaînes de C_{120} (dimères) insérées dans des nanotubes (12,8).
- Chaîne polymère de C_{60} insérée dans des nanotubes (17,0).

Afin de pouvoir comparer les résultats de nos calculs avec les densités d'états mesurées expérimentalement, il est nécessaire de rendre nos GDOS simulées comparables avec celles qui sont issues de l'expérience. Pour cela, nous allons successivement convoluer les résultats des calculs avec une fonction prenant en compte la résolution du spectromètre utilisé, puis effectuer la soustraction de la GDOS des tubes vides à celle des peapods de la même manière que lorsque nous avons traité les données expérimentales. Il sera alors possible d'interpréter correctement les GDOS des chaînes de C_{60} insérées et de conclure quant aux propriétés dynamiques de celles-ci et à la structure d'empilement adoptée par le C_{60} .

3.2.3.1 Convolution avec la résolution expérimentale

La résolution des spectromètres est en général affectée par un grand nombre de paramètres, dont l'effet est plus ou moins important. Dans le cas du spectromètre IN6, que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail, la résolution est principalement dégradée par 2 facteurs :

- L'utilisation de 3 longueurs d'ondes différentes, qui introduisent une perte de résolution lorsque l'on s'éloigne du canal élastique [71].
- Le temps d'ouverture de chaque canal (en anglais *channel width*), qui a une durée déterminée et qui représente une limite de la résolution en énergie.

Le dernier facteur étant le plus critique dans notre cas, nous nous sommes concentrés sur celui-ci. On peut déterminer la valeur de l'incertitude sur le transfert d'énergie dans l'échantillon $\Delta\hbar\omega$ en repartant de la conservation de l'énergie au cours d'une diffusion de type annihilation de phonons :

$$E' = E + \hbar\omega$$

où E' est l'énergie du neutron diffusé et E l'énergie du neutron incident. On a donc que le transfert d'énergie peut s'écrire :

$$\hbar\omega = \frac{1}{2}m \left(\frac{L_{SD}}{t} \right)^2 - E \quad (3.2.18)$$

où m est la masse du neutron, L_{SD} est la distance de l'échantillon au détecteur et t le temps mis pour effectuer ce parcours. On dérive donc l'incertitude sur le transfert d'énergie :

$$\Delta\hbar\omega = mL_{SD}^2 \frac{\Delta t}{t^3} \quad (3.2.19)$$

où Δt est le channel width (cw), soit dans notre expérience $11.7 \cdot 10^{-6}$ secondes. En utilisant 3.2.18 dans l'équation précédente, on peut extraire :

$$\Delta\hbar\omega = \frac{cw}{L_{SD}\sqrt{m}} (2(E + \hbar\omega))^{\frac{3}{2}} \quad (3.2.20)$$

On suppose alors que la fonction de résolution (RF) est de forme gaussienne et possède une largeur à mi-hauteur $\Delta\hbar\omega$, telle que $RF(\omega') = e^{-\left(\frac{\omega'}{\sqrt{2}\Delta\hbar\omega}\right)^2}$. On a finalement l'expression de la densité d'états convoluée avec la fonction de résolution de l'appareil :

$$g(\omega) = \int G(\omega - \omega')RF(\omega')d\omega' \quad (3.2.21)$$

Les densités d'états calculées qui seront présentées dans la suite de cette partie auront toutes été convoluées au préalable de la manière qui vient d'être présentée, afin que la comparaison avec les GDOS expérimentales soit la plus réaliste possible.

3.2.3.2 Extraction de la densité d'états calculée des chaînes de C_{60} insérées et comparaison avec les données expérimentales.

Afin de pouvoir comparer le résultat de nos expériences de DIN sur les peapods avec les calculs présentés dans cette partie, nous avons cherché à isoler la contribution des C_{60} de celle des nanotubes de carbone, de la même manière que pour le traitement des données expérimentales. Nous avons donc calculé la densité d'états de phonons de chacun des faisceaux de nanotubes de carbone (respectivement (10,10), (12,8) et (17,0)) utilisés dans chacune des hypothèses structurales (respectivement monomères, dimères et polymères),

que nous avons soustraite aux GDOS calculées des peapods correspondants, avec le même poids que celui utilisé pour le traitement des données expérimentales. Un exemple de cette procédure est présenté sur la figure 3.39 pour les peapods en phase monomère.

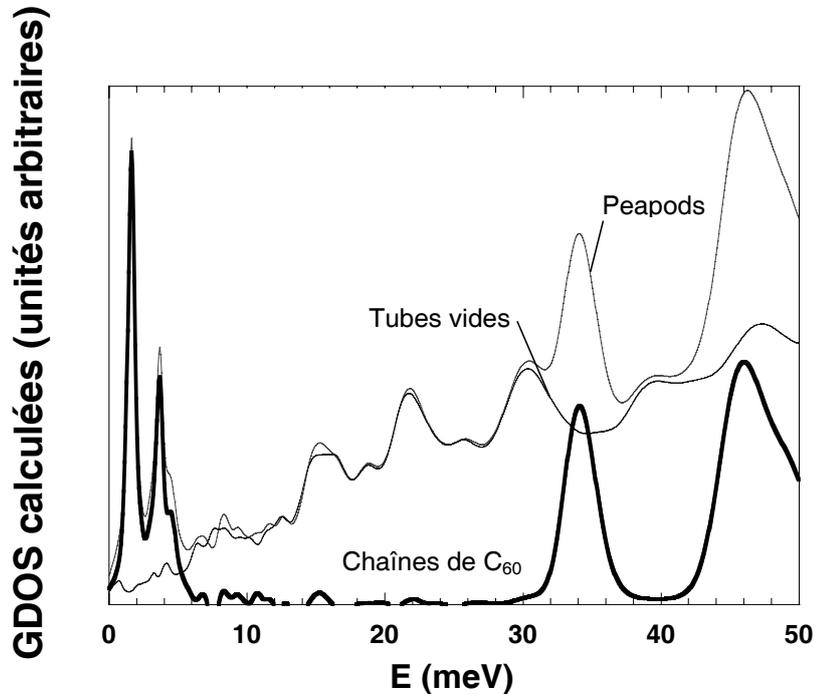


FIG. 3.39: Densités d'états de phonons calculées dans le cas de peapods en faisceaux de type $C_{60}@ (10,10)$, de faisceaux de tubes $(10,10)$ et résultat de la soustraction de la GDOS des nanotubes à celle des peapods. Les courbes ont été convoluées par la fonction de résolution de IN6.

En procédant de la même manière pour les peapods dimérisés et polymérisés, il est possible d'extraire la densité d'états des chaînes de C_{60} confinées à l'intérieur des nanotubes dans ces 2 hypothèses. Comme nous l'avons vu lorsque nous avons détaillé les densités d'états des peapods dans les 3 configurations différentes, la gamme des énergies supérieures à 50 meV ne diffère pas beaucoup d'une hypothèse à l'autre. Aussi ne nous intéressons-nous qu'aux énergies inférieures à 50 meV. La figure 3.40 permet de comparer la GDOS des chaînes de C_{60} déduite des expériences de DIN aux GDOS calculées dans les hypothèses de C_{60} en phase monomère, dimère et polymère.

Si l'on considère les GDOS calculées par le modèle théorique dans chacune des hypothèses structurales, on peut d'abord s'apercevoir que les soustractions des GDOS n'engendrent que très peu de zones où l'intensité est faiblement négative, ce qui atteste d'un couplage faible entre les nanotube et les C_{60} et justifie notre mode opératoire pour l'extraction de la densité d'états des C_{60} insérés.

On voit en outre clairement apparaître le mode de vibration intra- C_{60} de symétrie $H_g(1)$

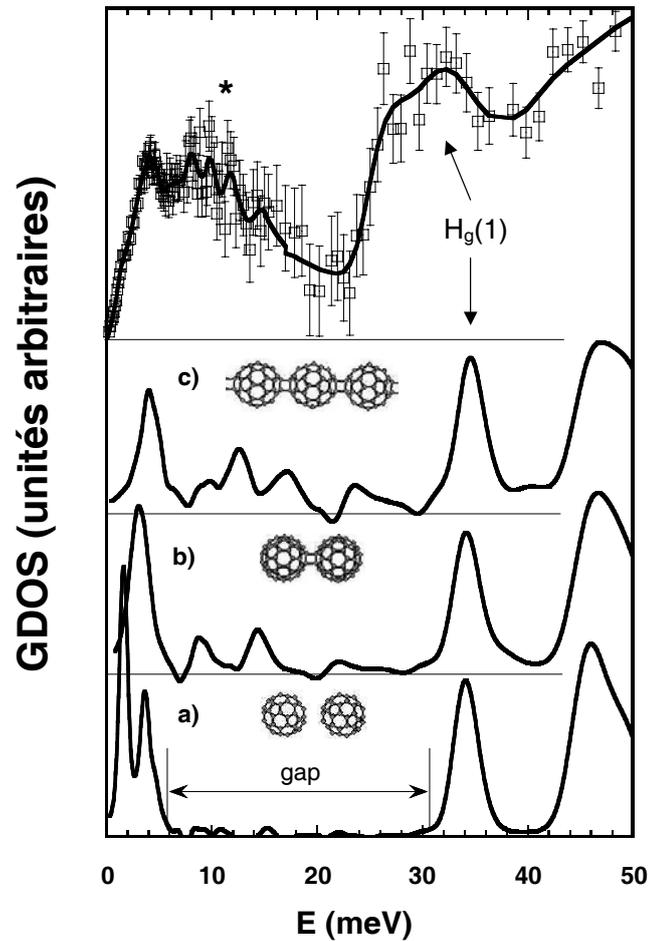


FIG. 3.40: *Haut* : Densité d'états de phonons des chaînes de C_{60} insérées dans les nanotubes de carbone extraite des données expérimentales. *En dessous* : Densités d'états de phonons des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des nanotubes de carbone issues des calculs de dynamique des réseaux, dans les hypothèses de chaînes monomères (*a*), dimères (*b*) et polymère (*c*). Dans les calculs, les peapods sont supposés en faisceaux infinis. L'étoile marque la position du mode actif en Raman que l'on observe à 90 cm^{-1} .

dans chacune des configurations, à une position qui ne diffère pas beaucoup de celle qui est observée expérimentalement. Seul un désaccord apparaît sur la forme de celle-ci, qui semble dédoublée expérimentalement. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que les calculs de dynamique des réseaux impliquent une température de 0K dans l'échantillon, très éloignée des 480 K mesurés durant l'acquisition des données expérimentales. Ainsi, la position du mode dans la GDOS expérimentale peut souffrir d'effets d'anharmonicité qui ne sont pris en compte par les calculs.

On peut d'ailleurs à ce stade reconnaître qu'aucune des GDOS calculées ne s'accorde

parfaitement avec les données expérimentales. Cela n'est guère surprenant vue la simplicité du modèle que nous avons employé. Des résultats importants peuvent néanmoins être déduits de ces calculs.

Tout d'abord, l'hypothèse selon laquelle les C_{60} sont tous à l'état de monomères dans les nanotubes est celle qui donne le moins bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, un premier pic très intense est présent dans la GDOS calculée de l'échantillon à 2 meV, mais n'est pas observé dans le signal expérimental. Les configurations en dimères et polymère engendrent un décalage du premier pic de la densité d'états vers les grandes énergies, à des valeurs en meilleur accord avec la GDOS expérimentale. Toutefois, on sait que ce premier pic dans la phase monomère est lié aux librations du C_{60} à l'intérieur du tube, et il est fort probable qu'à 480 K, cette libration disparaisse au profit de mouvements de diffusion rotationnelle du C_{60} . La non-observation d'un pic intense à 2 meV dans la GDOS expérimentale ne suffit donc pas à elle seule à éliminer l'hypothèse de chaînes de C_{60} en phase monomère.

C'est en fait dans la zone du gap que le profil de la GDOS expérimentale infirme l'hypothèse de chaînes de monomères. En effet, il est clair que des modes apparaissent à cet endroit de la GDOS expérimentale, alors qu'aucun n'est visible dans le calcul impliquant des C_{60} en phase monomère. Par contre, des modes apparaissent à cet endroit dans la GDOS calculée pour les chaînes dimérisées, qu'on a pu attribuer à des modes inter-cages impliquant des C_{60} liés par des cycloadditions (haltères d'Einstein, librations). Ces modes gagnent encore de l'intensité dans la GDOS de la phase polymère, se rapprochant ainsi un peu plus du profil de la GDOS expérimentale.

Au final, l'existence indéniable de modes de vibrations entre 8 et 20 meV dans la GDOS expérimentale des chaînes de C_{60} ne peut pas être expliquée en se restreignant à l'hypothèse de chaînes de monomères. L'introduction de cycloadditions entre C_{60} inhérente aux hypothèses de chaînes dimères ou polymère permet d'expliquer la présence des modes mesurés expérimentalement dans le gap. Il s'agit de vibrations inter- C_{60} impliquant des cages liées de manière covalente.

Toutefois, l'observation d'un signal quasi-élastique dans l'échantillon de peapods laisse envisager la présence de C_{60} monomères en diffusion rotationnelle dans les nanotubes. On peut donc conclure que l'intérieur des nanotubes est formé par une phase mixte comprenant une part de C_{60} à l'état de monomères et une part de C_{60} liés par des cycloadditions, formant ainsi des chaînes d'oligomères dont la longueur est certainement variable.

3.3 Dynamique des nanotubes de carbone bifeuillets

Au cours de cette partie, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur la dynamique des DWNT, en utilisant la diffusion inélastique des neutrons d'une part, et la spectroscopie Raman d'autre part.

3.3.1 Diffusion inélastique des neutrons sur les nanotubes de carbone bifeuillets

Du fait de la simplicité de leur structure, les DWNT sont des objets dont l'étude dynamique présente un intérêt particulier. En effet, l'interaction entre les 2 tubes concentriques qui constituent un DWNT peut modifier sensiblement les propriétés vibrationnelles des tubes. D'autre part, le fait que les DWNT restent isolés nous permet de nous affranchir de l'influence des tubes voisins, qui constituent d'ordinaire l'environnement d'un tube au sein d'un faisceau. A travers la mesure de la GDOS des DWNT, on espère donc accéder à des informations nouvelles sur la dynamique des nanotubes de carbone.

3.3.1.1 Calculs de dynamique des réseaux

Afin d'avoir une idée concrète du profil de la GDOS que l'on va mesurer au cours d'une expérience de DIN, nous avons réalisé préalablement un calcul de dynamique des réseaux. Le principe de ce calcul est très proche de celui que nous avons décrit dans le cas des peapods, et utilise les mêmes constantes de forces que celles que nous avons présentées précédemment. Ainsi, on distingue les interactions intra-tubes modélisées par les constantes de forces dérivées du cas du graphite, des interactions inter-tube où le potentiel utilisé est un Lennard-Jones décrivant les interactions de van der Waals entre feuillets de graphène.

Comme il existe dans les échantillons de DWNT une grande variété dans le diamètre des tubes, c'est à dire un grand nombre de possibilités d'association de 2 tubes dont le diamètre diffère de $2 * 3.4 = 6.8$, il sera très difficile de calculer une GDOS qui reproduira bien les données expérimentales. Nous avons donc choisi de ne nous intéresser qu'au cas d'un DWNT unique, qui nous permettra d'obtenir une information qualitative sur les propriétés vibrationnelles générales de ce type d'objet. Le nanotube que nous avons sélectionné est un $(5,5)@(10,10)$. Au delà du fait que la différence de diamètre entre ces 2 tubes correspond bien à la valeur demandée, le choix s'explique par 2 raisons principales :

- D'une part, le nanotube $(10,10)$ a été largement étudié dans les travaux précédents consacrés à la dynamique des nanotubes[28]. On dispose donc de nombreuses références auxquelles il est possible de se reporter afin d'étudier l'influence du tube interne.
- D'autre part, les calculs de dynamique des réseaux nécessitant l'existence d'une maille dans la direction verticale, il est nécessaire de se restreindre au cas de 2 nanotubes de carbone dont les hauteurs de maille soient commensurables. Le DWNT $(5,5)@(10,10)$ contenant 2 nanotubes armchairs, sa hauteur de maille est faible (2.46 Å), ce qui permet de limiter le nombre d'atomes du système et de diminuer ainsi le temps de calcul.

Comme nous l'avons fait dans chacune des hypothèses considérées dans le cas des peapods, nous commençons par déterminer l'orientation relative des 2 tubes de manière

à minimiser le potentiel d'interaction inter-tube. La figure 3.41 montre la carte de ce potentiel en fonction de la translation du nanotube (5,5) le long de l'axe du tube, et de sa rotation autour de l'axe du tube.

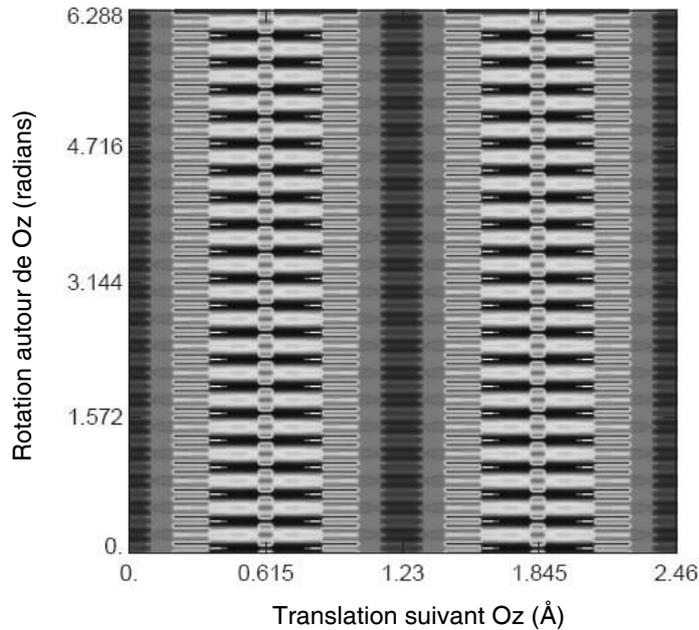


FIG. 3.41: Potentiel d'interaction entre le tube (5,5) et le tube (10,10), en fonction de la translation du nanotube (5,5) le long de l'axe Oz du tube et de sa rotation autour de cet axe.

Une fois les tubes convenablement orientés (on se place dans une des parties sombres entourées d'un halo très clair), on réalise le calcul de dynamique des réseaux qui permet de tracer la GDOS des DWNT (5,5)@(10,10). Celle-ci est représentée sur la figure 3.42.

On peut tout d'abord constater que dans la zone des moyennes et hautes énergies, le profil de la GDOS reste similaire à celui de la GDOS d'un nanotube (10,10). En effet, on trouve toujours des contributions autour de 60, 85, 100, 155 et 185 meV comme décrit précédemment. Par contre, on trouve de nouveaux pics dans la partie basse énergie de la GDOS. En effet, en plus des modes à 8, 14, 21 et 29 meV que nous avons identifiés comme des modes de déformation du tube (10,10), on peut observer des modes supplémentaires, notamment à 12 et 27 meV, qui sont attribuables au nanotube (5,5). Notons en outre que le pic à 4 meV contient à la fois des contributions venant des nanotubes (5,5) et (10,10). Dans les très basses énergies (autour de 4-5 meV), les modes dits télescopiques où les 2 tubes ont des mouvements d'ensemble sans déformation interviennent (voir figure 3.43). Cependant, ils sont assez dispersifs et donc n'apparaissent pas comme des pics intenses dans la GDOS.

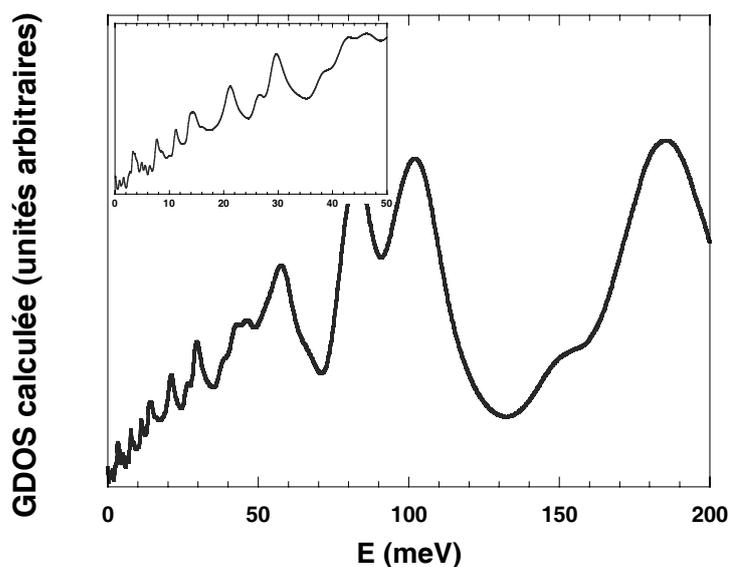


FIG. 3.42: Densité d'états de phonons calculée pour un DWNT (5,5)@(10,10). L'encart est un agrandissement de la zone de basse énergie (0-50 meV). Cette GDOS calculée a été convoluée avec la fonction de résolution présentée dans la partie précédente afin de rendre aisée la comparaison avec les données expérimentales.

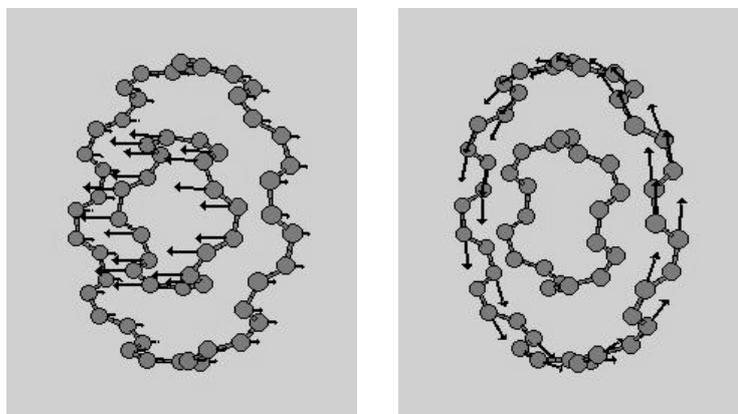


FIG. 3.43: Représentations schématiques de 2 modes de vibration dits "téléscopiques" des DWNT (5,5)@(10,10). *Gauche* : Mode de translation longitudinale d'un tube par rapport à l'autre. *Droite* : Mode de rotation d'un tube par rapport à l'autre autour de l'axe du DWNT.

3.3.1.2 Comparaison des densités d'états calculées et mesurées

Nous présentons ici les résultats d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons réalisée sur le spectromètre à temps de vol IN6 à l'ILL. L'échantillon de DWNT que nous avons étudié a été synthétisé à Toulouse par E. Flahaut [14], et a été décrit dans la par-

tie introductive de ce manuscrit. De plus, nous avons étudié de manière approfondie la structure de cet échantillon dans la deuxième partie de ce travail.

Nous avons utilisé pour cette expérience une masse de DWNT d'environ 600 mg, dans un porte-échantillon en aluminium de forme cylindrique. Afin d'obtenir un signal de bonne qualité sur un échantillon parfaitement dégazé, nous avons accumulé le spectre temps de vol à 500 K sous vide secondaire pendant environ 12h. En appliquant la procédure standard de traitement des données temps de vol décrite plus haut, on peut extraire la densité d'états de phonons présentée sur le haut de la figure 3.44.

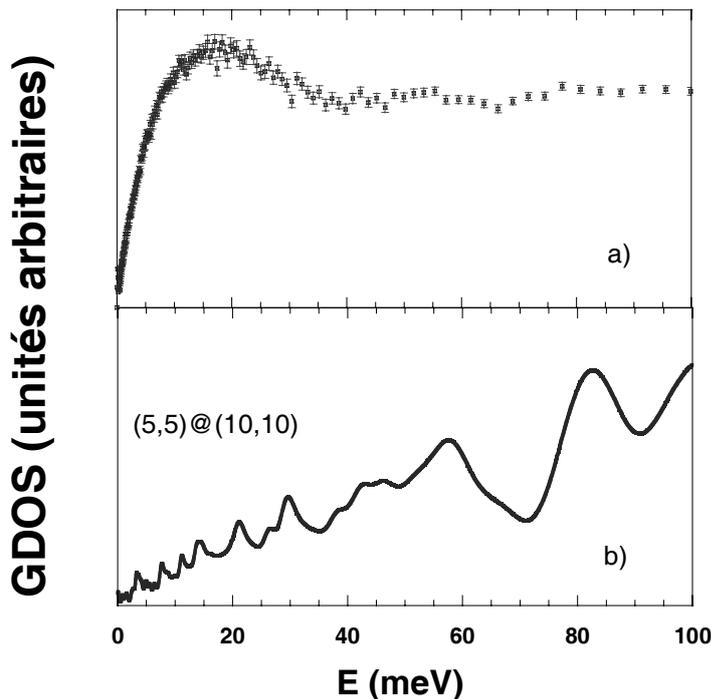


FIG. 3.44: *a)* Densité d'états de phonons mesurée à 500 K sur un échantillon de DWNT synthétisé par E. Flahaut (ref. : CNT190204B). *b)* : Densité d'états de phonons d'un DWNT (5,5)@(10,10) calculée par dynamique des réseaux.

Le profil de la GDOS mesurée pour l'échantillon de DWNT est particulier et ne ressemble ni à celui obtenu pour les poudres de SWNT, ni au résultat des calculs présentés juste avant. En effet, on peut observer que la pente de la GDOS à très basse énergie n'est pas linéaire comme dans les SWNT. Elle présente plutôt un comportement en \sqrt{E} assez étonnant. En outre, la contribution principale à la GDOS consiste en une large bande centrée entre 15 et 20 meV, en complet désaccord avec la densité d'états calculée présentée en dessous.

Il n'est bien sûr pas étonnant d'observer un fort désaccord entre la GDOS expérimentale et le GDOS calculée pour un (5,5)@(10,10). En effet, on a déterminé dans la partie

dédiée à l'étude structurale de l'échantillon que celui-ci contenait des tubes présentant une large gammes de diamètres. On s'attend donc à ce que les pics observés dans la partie 0-50 meV de la GDOS calculée n'apparaissent pas expérimentalement, car les contributions issues des autres types de tubes peuvent survenir à toutes les énergies et induire en moyenne un lissage du profil de la GDOS dans cette gamme d'énergie. En revanche, rien n'explique a priori l'existence d'une bande intense autour de 17 meV.

En fait, la détection d'un fort signal quasi-élastique dans l'échantillon peut expliquer la forme de la GDOS que nous obtenons. Il convient en effet de retrancher la contribution quasi-élastique du signal à transformer en GDOS pour que le traitement des données soit valable, ce qui n'a pas été fait dans la GDOS présentée sur la figure 3.44. A ce stade, nous ne pouvons cependant pas déterminer si la contribution quasi-élastique observée provenait réellement de l'échantillon lui-même, ou si elle provenait de l'hydrogène présent sous forme d'eau potentiellement adsorbée dans les DWNT. En effet, le porte-échantillon neutrons avait été rempli à l'air libre pour cette expérience, ce qui s'accompagne habituellement de l'adsorption dans les nanotubes d'une quantité variable de vapeur d'eau.

Nous avons donc répété une expérience de DIN sur le même échantillon, mais préalablement recuit sous vide secondaire et conditionné de manière à ce qu'il ne soit jamais au contact d'un gaz. Ainsi, nous sommes parvenus à supprimer toute étape du conditionnement impliquant un passage en boîte à gants. Les résultats ont confirmé le profil présenté sur la figure 3.44, ainsi que la présence d'un fort signal quasi-élastique dans l'échantillon, qui ne peut être attribué qu'à l'échantillon lui-même.

L'origine de ce signal quasi-élastique est une question en débat qui suscite beaucoup d'activité. En effet, des calculs de type *ab initio* ont été récemment réalisés sur des DWNT commensurables afin de calculer les forces seuils et les coefficients de diffusion relatifs au mouvement des parois les unes par rapport aux autres [101]. Pour des tubes non contraints aux extrémités, il a été montré que la diffusion rigide des parois des tubes d'un DWNT (par exemple les modes télescopiques, voir figure 3.43) pouvait survenir à des températures assez basses, car les barrières de potentiel sont faibles d'une configuration à l'autre. En outre, des réarrangements locaux d'atomes appartenant à des DWNT non-commensurables ont été mis en évidence expérimentalement [102], créant ainsi des zones où les 2 tubes sont empilés de manière commensurable et d'autres où les nanotubes sont fortement contraints. La diffusion de telles zones le long des tubes pourrait générer un signal quasi-élastique.

Il apparaît finalement que la partie de la GDOS aux basses énergies ne peut pas être décrite de manière satisfaisante par les calculs de dynamique des réseaux que nous avons présentés dans ce manuscrit. En effet, dans des systèmes tels que les DWNT, des phénomènes de diffusion encore mal compris semblent être prépondérants dans la gamme des basses énergies. L'étude et la compréhension de ces mécanismes représente un enjeu majeur dans la conception des nanosystèmes mécaniques envisagés pour les DWNT.

3.3.2 Spectroscopie Raman sur les nanotubes de carbone bifeuillets bruts et dopés à l'iode.

En parallèle du travail que nous venons de présenter sur les DWNT, nous avons étudié par spectroscopie Raman les propriétés structurales et vibrationnelles des DWNT bruts et dopés à l'iode. Cette investigation a fait l'objet d'une publication qui est rapportée dans les pages suivantes et dont nous résumons ici les principales conclusions.

Grâce à un modèle développé dans le cadre de la théorie des liaisons polarisées et utilisant la méthode des moments spectraux [103], l'assignation des RBM et des TM de DWNT bruts a été rendue possible. Des couples de RBM correspondant aux paires de nanotubes formant chaque DWNT ont pu être identifiés dans les spectres Raman, et une détermination de l'hélicité des tubes a pu être proposée.

Après dopage à l'iode de l'échantillon de DWNT, des changements dans les spectres Raman ont été mis en évidence pour plusieurs excitations laser.

- Au niveau des RBM d'une part, la disparition des modes de plus haute fréquence par rapport à ceux de basse fréquence indique une perturbation des conditions de résonance et/ou des fréquences de vibration du tube extérieur des DWNT. Cela semble indiquer que le dopage à l'iode n'affecte que le tube extérieur des DWNT, et pas le tube intérieur. Les espèces dopantes, identifiées sous la forme de chaînes I_3^- et I_5^- grâce à l'observation de modes caractéristiques à 110 et 158 cm^{-1} , restent donc à l'extérieur des DWNT.
- En ce qui concerne les TM d'autre part, on observe pour toutes les longueurs d'onde excitatrices un comportement différent des TM associés aux tubes extérieurs par rapport aux TM associés aux tubes intérieurs. En effet, la bande à l'énergie la plus haute, attribuable aux tubes extérieurs, est décalée vers les hautes énergies d'environ 6 cm^{-1} après dopage, alors que la position de la bande à plus basse énergie, attribuable aux tubes intérieurs, ne change pas. De plus, l'intensité des TM associés aux tubes extérieurs est largement réduite par rapport à celle des TM associés aux tubes intérieurs. Ces 2 effets peuvent s'expliquer là encore par un transfert de charge entre l'iode et les tubes extérieurs des DWNT.

Ces résultats s'accordent parfaitement bien avec ceux issus du dopage de DWNT par le brome [104]. Ils semblent indiquer un comportement universel des DWNT dopés positivement par les halogènes : les espèces insérées se fixent autour du feuillet externe des DWNT, et ne pénètrent ni à l'intérieur des tubes, ni entre les feuillets.

PHYSICAL REVIEW B 69, 235422 (2004)

Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes

J. Cambedouzou and J.-L. Sauvajol

Groupe de Dynamique des Phases Condensées (UMR CNRS 5581), Université Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France

A. Rahmani*

Département de Physique, Université MY Ismail, Faculté des Sciences, Boite Postale 4010, 50000 Meknès, Morocco

E. Flahaut, A. Peigney, and C. Laurent

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR CNRS 5085), Université Paul Sabatier, 31602 Toulouse Cedex 4, France

(Received 9 December 2003; revised manuscript received 11 March 2004; published 30 June 2004)

We present a Raman spectroscopy study of iodine-intercalated (*p*-type-doped) double-walled carbon nanotubes. Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) are synthesized by catalytic chemical vapor deposition and characterized by Raman spectroscopy. The assignment of the radial breathing modes and the tangential modes of pristine DWCNTs is done in the framework of the bond polarization theory, using the spectral moment method. The changes in the Raman spectrum upon iodine doping are analyzed. Poly-iodine anions are identified, and the Raman spectra reveal that the charge transfer between iodine and DWCNTs only involves the outer tubes.

DOI: 10.1103/PhysRevB.69.235422

PACS number(s): 78.30.Na, 78.67.Ch

I. INTRODUCTION

Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) are in the border between single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT). Two main processes are used to synthesize DWCNT, namely the direct route and the “peapods” conversion route. The first route is the DWCNT synthesis by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) using cobalt, nickel, or iron as catalysts.^{1,2} The second route is the coalescence of C₆₀ chains confined into SWNTs (the so-called peapods) giving the inner tube of the DWCNT.³ DWCNT prepared from the conversion of “peapods” were found to be arranged in large bundles⁴ with a small distribution of tube diameters. On the contrary, in DWCNTs prepared by the CVD method, the tubes remain mainly isolated. However, the tubes have a broader diameter distribution.¹ One of the applications of double-walled carbon nanotubes is the realization of nanocylindrical capacitors. Recently it was shown that such a capacitor can be obtained by the adsorption of bromine anions at the surface of the outer tubes of DWCNT.⁵

Resonant Raman scattering is known as a very powerful tool for the investigation of pristine⁶ and intercalated, and consequently doped, SWCNTs.^{7–10} More recently Raman studies on pristine^{3,11} and doped⁵ (DWCNTs) were performed.⁵ It was found that the Raman spectrum in the radial breathing modes (RBM) range gives information about the diameter distribution and on the changes in the strength of RBM upon doping. The tangential modes (TM) range of Raman spectra gives information about the metallic or semiconducting character of nanotubes and on the changes of these features induced by the charge transfer between the dopant and the tubes.

In the present work, we investigate the changes in the Raman spectra upon iodine doping of DWCNTs prepared

from a CCVD route. This study completes the recent Raman investigation concerning bromine doping of DWCNTs obtained from peapod conversion.⁵

II. EXPERIMENTAL SECTION

Pristine DWCNTs were synthesized by CCVD of a mixture of CH₄ (18 mol%) in H₂ on a MgO-based catalyst, at a temperature of 1000 °C. The complete procedure of synthesis of DWCNTs is presented elsewhere.^{1,12} Transmission electronic microscopy (TEM) observations of pristine DWCNT [Fig. 1(a)] show that the carbon nanotubes are clean (no amorphous deposit) and generally isolated, or gathered into small-diameter bundles, mainly composed of DWCNTs.^{12,13} DWCNTs represent more than 75% of the whole population of the sample. The presence of some larger well-organized DWCNTs bundles has also been observed, and the detailed study by electron diffraction has been reported elsewhere.¹³ The inner and outer diameters range from 0.5 to 2.5 nm and

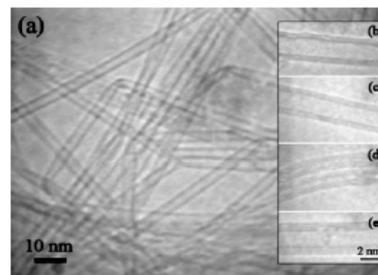


FIG. 1. (a) TEM image of the sample of DWCNTs. (b–d) High-resolution TEM images of DWCNTs. (e) High-resolution TEM image of a triple-walled CNT.

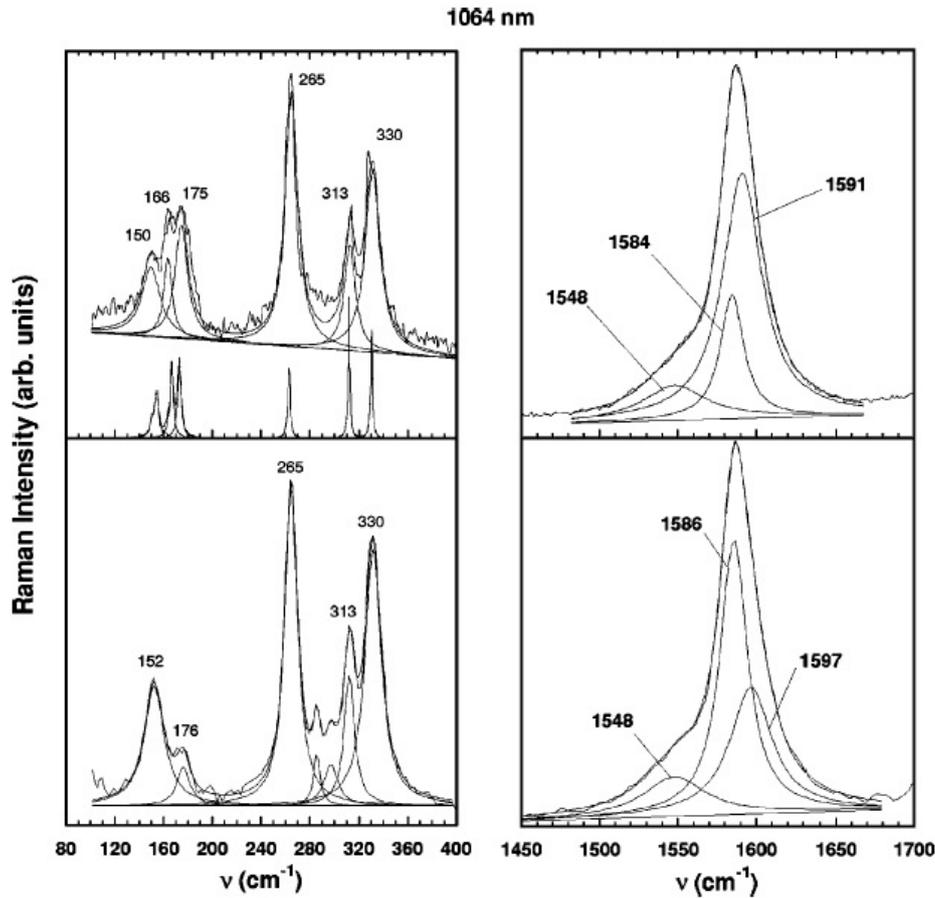


FIG. 2. Raman spectra measured using a 1064 nm excitation wavelength. The spectra are fitted by a sum of Lorentzians. Top: pristine DWCNT sample; left: RBM range (bottom solid line: calculated Raman spectra, see text); right: TM range. Bottom: iodine-doped DWCNT sample; left: RBM range; right: TM range.

from 1.2 to 3.2 nm, respectively.¹² Some examples of DWCNTs with different diameters are shown in Figs. 1(b)–1(d). These experimental observations are in good agreement with the diameters that have been calculated from the frequency of the RBM. Other multiwalled nanotubes can be present in the samples. For instance, a triple-walled carbon nanotube is identified in Fig. 1(e).

Before doping, DWCNT samples were annealed at 250°C under high vacuum for about 65 hours in order to remove adsorbed gazes. Iodine ions doping of DWCNT samples was done following the procedure previously described for doping single-walled nanotube bundles to saturation.¹⁴

Room-temperature Raman spectra were measured using the Ar/Kr laser lines at 514.5 nm (2.41 eV) and 647.1 nm (1.92 eV) in the back-scattering geometry on a triple subtractive Jobin-Yvon T64000 spectrometer equipped with a liquid-nitrogen-cooled charge coupled device (CCD) detector. Room-temperature Raman spectra excited at 1064 nm (1.16 eV) were measured using a Bruker Fourier-transform spectrometer and a CCD detector.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 (top) shows the RBM range and the TM range of the Raman spectrum of a pristine DWCNT sample measured using a 1064-nm excitation wavelength. RBMs at different wave numbers are clearly visible in Fig. 2 (top left), indicating nanotubes with different diameters in the sample. RBMs can be separated into two groups. The first group contains three main peaks at 150 cm⁻¹, 166 cm⁻¹, and 175 cm⁻¹, and the second group contains three peaks at 265 cm⁻¹, 313 cm⁻¹, and 330 cm⁻¹.

Calculations have been performed in order to find a simple relation between the RBM frequencies and the tube diameters of the DWCNT.^{15–17} Recently,¹⁸ Raman responses in finite and infinite isolated DWCNT were calculated in the framework of the bond-polarization theory, using the spectral moment method.¹⁹ In all these calculations, DWCNTs consist of two nanotubes, the walls of which are assumed to be at a distance close of 0.34 nm and the diameters of which are D_{inner} and D_{outer} . The C-C intratube interactions are described by using the same force constants set that the one

used in our calculation of the Raman spectrum of isolated SWCNT.¹⁹ A Lennard-Jones potential, $U_{LJ}=4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]$, is used to describe the van der Waals intertube interactions between inner and outer tubes in a DWCNT. The values of the Lennard-Jones parameters are kept fixed at $\epsilon = 2.964$ meV and $\sigma = 3.407$ Å.¹⁹ The main conclusions of these calculations are summarized below. For DWCNTs of relative small diameters and then featured by a large gap between RBMs, each mode can be identified with respect to its dominant vibrational contribution providing from the inner or the outer tube, respectively (see also Fig. 2 in Ref. 15). Since RBMs of our DWCNTs samples present a large energy gap, in the following we will assign, for simplicity, the different modes to specific inner or outer tubes. Our calculations¹⁸ show that the frequencies of the RBM and TM of DWCNT significantly differ from those calculated for isolated SWCNT. It was found for inner tubes with diameters in the range 0.6–2.2 nm, that the shift of the RBM in DWCNT with respect to its position as an isolated SWCNT depends linearly on the diameter. The diameter dependence of the frequency of the RBM (A_1 symmetry) assigned to the inner tube is well fitted by the phenomenologic expression:

$$\omega_{inner}(\text{cm}^{-1}) = \frac{A_i}{D_{inner}} + B_i D_{inner} + C_i \quad (1)$$

with parameters close to $A_i = 225$ cm⁻¹ nm, $B_i = 20.6$ cm⁻¹ nm⁻¹, $C_i = -2.4$ cm⁻¹.

For the corresponding outer tubes with a diameter range 1.2–3 nm, the diameter dependence of the RBM frequency assigned to the outer tube is fitted by

$$\omega_{out}(\text{cm}^{-1}) = \frac{A_o}{D_{outer}^2} + \frac{B_o}{D_{outer}} + C_o \quad (2)$$

with parameters close to $A_o = -88.76$ cm⁻¹ nm², $B_o = 324.1$ cm⁻¹ nm, $C_o = -14.7$ cm⁻¹. The measurements of RBM frequencies permit to derive the inner and outer diameters from these expressions.¹⁸

Using these latter results, we assign each RBM of the second group to a tube with a specific inner diameter: 9.05 Å (265 cm⁻¹), 7.50 Å (313 cm⁻¹), and 7.05 Å (330 cm⁻¹), respectively. Each RBM of the first group is assigned to an outer diameter of 15.9 Å (150 cm⁻¹), 14.35 Å (166 cm⁻¹), and 13.85 Å (175 cm⁻¹), respectively. In a single-resonance approach, consistently with energy transitions calculation, incident and scattered photons can resonate with the E_{11}^{sc} for the semiconducting inner tubes and E_{22}^{sc} for the semiconducting outer tubes.²¹ The calculated Raman response for a sample that contains DWCNT having the previous mentioned diameters [e.g., (9,4)@(18,4), (6,5)@(16,4), and (7,3)@(16,3)] is given in Fig. 2 (top left, bottom line). The difference in the intensity between experimental and calculated spectra is mainly due to the resonant character of the Raman scattering, which is not taken into account in these calculations. The tangential modes (TM) range is shown in Fig. 2 (top right). In a first approximation, the TM profile can be fitted by using three Lorentzians. In agreement with recent calculations,¹⁸ the single Lorentzian at the highest frequency (1591 cm⁻¹) represents the unresolved A_1 and E_1 tangential modes for the

outer tubes, while the intermediate peak at 1584 cm⁻¹ is associated with the A_1 tangential mode for the inner tubes. A broad component around 1548 cm⁻¹ is also observed. It can possibly be assigned to a mixing of the E modes of the inner tubes [the lowest frequency modes calculated in DWCNT (Ref. 18)] and the E mode of the outer tubes (E_1 or E_2 modes as function of the chirality angle¹⁹).

Figure 2 (bottom) shows the changes in the Raman spectrum induced by iodine doping. First we focus on the response in the RBM range. The comparison of Fig. 2, top left and bottom left, states that the main RBM between 230 cm⁻¹ and 400 cm⁻¹ are present with close intensities in the two spectra. Consequently, we claim that the iodine doping does not affect the RBMs attributed to the semiconducting inner tubes of DWCNTs. In contrast, the intensity of the RBM around 165 cm⁻¹ and 176 cm⁻¹ is significantly reduced upon doping. However, the line at 152 cm⁻¹ seems to be stronger than in the pristine sample. It was found in iodine-doped multiwalled carbon nanotubes that the frequency of I_5 species downshifts when the excitation energy decreases (from 170 cm⁻¹ at 514.5 nm to 158 cm⁻¹ at 633 nm²⁰). As a consequence we assign this line to be the signature of polyiodine anions in the iodine-doped DWCNT sample. The main conclusion is that iodine doping only affects the RBM of the outer tubes, suggesting adsorption of iodine species only at the surface of the outer tubes. The dependence of the tangential modes upon doping leads to a similar conclusion. In the doped sample, (i) the strongest peak is shifted by 6 cm⁻¹ to higher wave numbers (from 1591 cm⁻¹ to 1597 cm⁻¹), and (ii) in contrast, the component at 1586 cm⁻¹, assigned to the TM (A_1 symmetry) for the inner tubes, and the band at 1548 cm⁻¹ are unshifted. Furthermore, we observe a significant decrease of the intensity of the main peak assigned to the TM of the outer tube relative to that of the unshifted lines. It must be pointed out that these results suggest that the band at 1548 cm⁻¹ should be assigned to the tangential modes (E symmetry) of the inner tubes. In previous studies on p -type doped SWCNTs, an upshift of the TM was assigned to the charge transfer between the dopant (electron acceptor) and the tube.^{7,14} As a consequence, both the upshift of the TM related to the outer tubes and the nonshift of the TM related to the inner tubes states that the charge transfer only occurs between iodine ions and the carbon atoms of the outer tubes.

Additional information can be found from the comparison of Raman spectra of pristine and doped DWCNTs excited with laser wavelengths 647.1 nm (Fig. 3) and 514.5 nm (Fig. 4). In the pristine samples, couples of RBM assigned to inner and outer tubes are observed. In the Raman spectrum measured with the 647.1-nm excitation wavelength (Fig. 3, top left), DWCNTs featured by the following couples of bands are identified: (i) 122 cm⁻¹ and 193 cm⁻¹; (ii) broad band around 146 cm⁻¹ related to thin lines at 252 cm⁻¹, 261 cm⁻¹, 281 cm⁻¹, and 289 cm⁻¹; and (iii) line at 171 cm⁻¹ associated to the line at 340 cm⁻¹. In the spectrum measured with the 514.5-nm excitation wavelength (Fig. 4, top left), the RBM couples are the following: (i) a broad band around 150 cm⁻¹ is related to the thin lines at 243 cm⁻¹, 261 cm⁻¹,

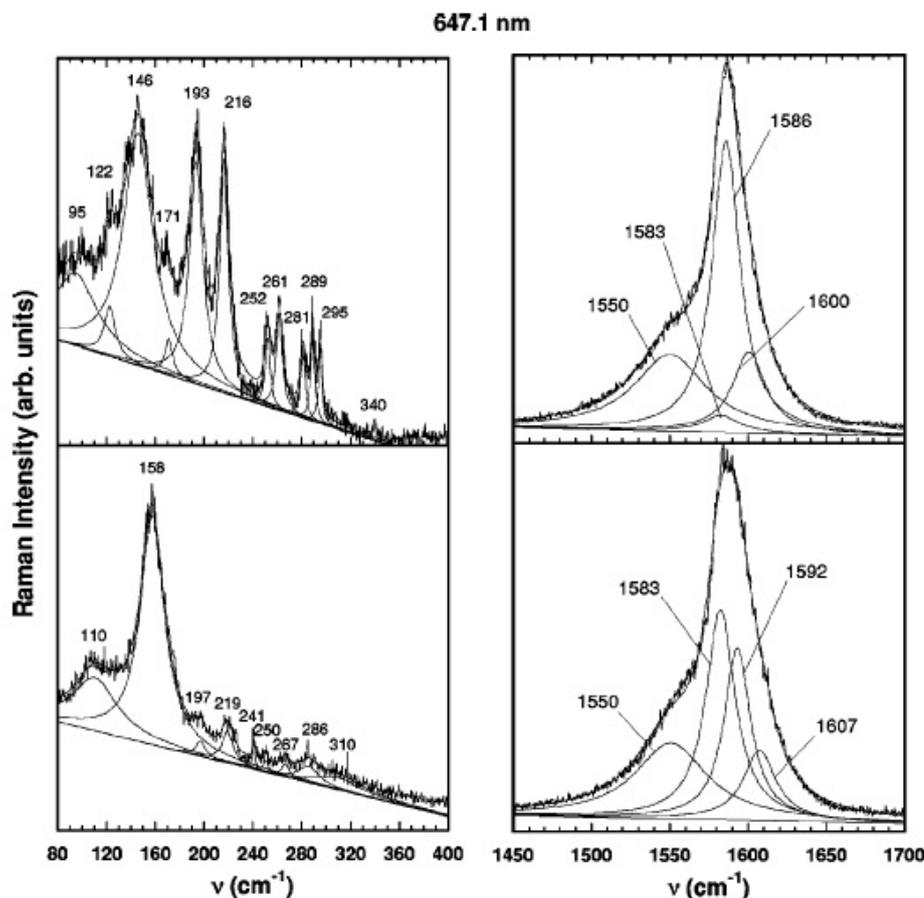


FIG. 3. Raman spectra measured using a 1064 nm excitation wavelength. The spectra are fitted by a sum of Lorentzians. Top: pristine DWCNT sample; left: RBM range; right: TM range. Bottom: iodine-doped DWCNT sample; left: RBM range; right: TM range.

and 268 cm^{-1} ; (ii) the band at 165 cm^{-1} is associated with the line at 312 cm^{-1} . In contrast, the band at 205 cm^{-1} does not display a counterpart in the high-frequency range. As a consequence, it is assigned to the RBM of a SWCNT. In a previous Raman investigation performed on the same kind of sample, the same assignment was proposed for a line at 204 cm^{-1} .¹¹

In iodine-doped samples, the low-frequency range is dominated by peaks at 110 cm^{-1} and 158 cm^{-1} in the spectra measured with the 647.1 nm excitation wavelength, and by peaks located at 105 cm^{-1} , 160 cm^{-1} , and 174 cm^{-1} in the spectra measured with the 514.5-nm excitation wavelength (Fig. 3 and 4, bottom left). In previous studies,²² these lines were assigned as the resonant modes of poly-iodine anions, mainly I_3^- and I_5^- . These strong modes overlap with the RBM response of the outer tubes in DWCNTs. However, with regard to the strong intensity of these RBM modes in pristine samples (Figs. 3 and 4, top left), it seems obvious that we should be able to observe these RBMs superimposed to the poly-iodine modes in iodine-doped samples if they exist. The nonobservation of these bands confirms the result obtained using the 1064 nm excitation wavelength. The RBMs of the

outer tubes vanish upon doping. In contrast, RBMs assigned to the inner tubes are always observed in the high-frequency range of the iodine-doped samples, however, with a smaller intensity than in pristine DWCNTs. The information on *p*-doped DWCNT, provided from the RBM range of the Raman spectra excited at 514.5 nm and 647.1 nm , is really different. Indeed in Br-doped DWCNT, the RBM region of the Raman spectrum excited at 514.5 nm is not actually discussed because the stretching frequency of bromine vapor at $\sim 320\text{ cm}^{-1}$ overlaps with the RBM frequency of the inner tubes.⁵ Here, the excitation dependence of the intensity of the RBM of the inner tubes in iodine-doped DWCNTs can be discussed. In contrast with the strong intensity of the RBM assigned to the semiconducting inner tubes in the Raman spectrum excited at 1064 nm (Fig. 2, left), a weak intensity of the RBM is observed in the Raman spectra excited at 514.5 nm and 647.1 nm . Especially, the RBM intensity is smaller in a *p*-doped DWCNT than in a pristine DWCNT (Figs. 3 and 4, left). Using the single-resonance Raman approach,²¹ we found that the RBMs that appear the most affected in the Raman spectrum measured with the 514.5 nm and 647.1 nm excitation wavelengths can be assigned to the metallic inner tubes. These are the RBM in the

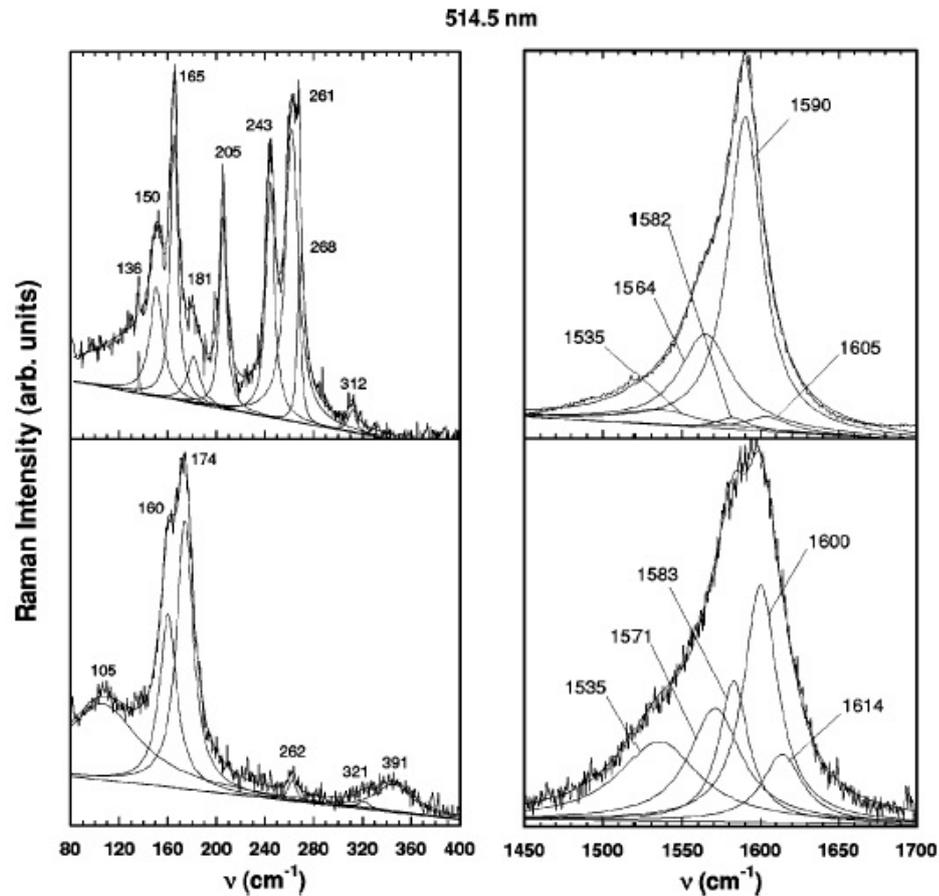


FIG. 4. Raman spectra measured using a 514.5 nm excitation wavelength. The spectra are fitted by a sum of Lorentzians. Top: pristine DWCNT sample; left: RBM range; right: TM range. Bottom: iodine-doped DWCNT sample; left: RBM range; right: TM range.

193–216 cm^{-1} range in the Raman spectrum measured at 647.1 nm, and the RBM in the 243–270 cm^{-1} range in the Raman spectrum measured at 514.5 nm. These results suggest a peculiar sensitivity of the metallic inner tubes upon doping. This surprising result has to be unambiguously confirmed. In this respect, it will be interesting to make experiments on DWCNTs samples in which intense RBMs related to metallic and semiconducting tubes coexist together before doping.

In the Raman spectrum of the pristine sample measured with the 647.1 nm excitation wavelength (Fig. 3, top right), the high-frequency part of the TM band can be fitted by a strong line at 1586 cm^{-1} and a weak component at 1600 cm^{-1} . These lines are located at 1590 cm^{-1} and 1605 cm^{-1} in the Raman spectrum measured with the 514.5 nm excitation wavelength (Fig. 4, top right). The low-frequency part of the TM profile measured with the 647.1 nm excitation wavelength is well described by a narrow and broad component located at 1583 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} , respectively. In the spectrum measured with the 514.5-nm excitation wavelength, three components must be taken into account: a weak and narrow line around 1582 cm^{-1} and two broad bands at 1564 cm^{-1} and

1535 cm^{-1} . In agreement with calculations,¹⁸ the two highest frequency components are assigned to A_1 and E tangential modes of the outer tubes. The line around 1585 cm^{-1} is the A_1 TM of the inner tube, the broad component at the lowest frequency is attributed to E TM of the inner tube and that around 1564 cm^{-1} to E TM of the outer tube. The doping dependence of all these modes confirms these assignments. Indeed, all the bands assigned to the TMs for the outer tubes upshift upon doping, of about 6 cm^{-1} in the spectrum measured with the 647.1 nm excitation wavelength, and about 10 cm^{-1} in the spectrum measured with the 514.5 nm excitation wavelength. The lines assigned to the TMs for the inner tubes do not shift upon doping. As already discussed here (for a 1064 nm excitation wavelength), the relative intensities of all the shifted bands significantly decrease upon doping with respect to those of the nonshifted components. Recently the Raman spectrum of bromine-doped DWCNTs was studied using a 514.5 nm excitation source. An upshift of about 16 cm^{-1} of all the modes assigned to outer tubes 1592 cm^{-1} , 1601 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} , and 1552 cm^{-1} lines, simultaneously with a decrease of their intensities with respect to that of the non-shifted mode at 1580 cm^{-1} were clearly evidenced (Fig. 2 of Ref. 5). These results are in agreement

J. CAMBEDOUZOU *et al.*

with this present study. All these results unambiguously state that iodine doping mainly affects the outer tube vibrations. Thus, the adsorption of iodine species only occurs on the surface of the outer tubes. Nevertheless, a peculiar sensitivity upon doping of the metallic inner tube is suggested. Its origin is an open question. All the previous results have been analyzed in a consistent way in a single-resonance approach. However, it was recently suggested that a double-resonance process could describe the behavior of the Raman spectrum with the excitation energy in SWCNTs, especially the multiple-peak structure in the TM range.^{23,24} Obviously, this approach cannot be ruled out from the present results. Nevertheless, we think that its implication does not alter our main conclusion. Indeed, the iodine adsorption at the surface of the outer tubes which is revealed by this study is an experimental fact, independent of the approach used to discuss the data. Only the excitation dependence of the TM with the incident wavelength could be discussed more precisely in terms of a double-resonance process.

PHYSICAL REVIEW B **69**, 235422 (2004)

IV. CONCLUSION

In summary, we have performed a detailed Raman study of pristine DWCNT samples grown by a CCVD method and of the same tubes doped with iodine. For the pristine DWCNTs, all RBMs were assigned to inner and outer tube couples. These assignments were obtained from calculations based on the bond polarization theory, using the spectral moment method. Some lines, which did not have a counterpart, were assigned to SWCNTs. The Raman investigation of the iodine-doped DWCNT samples were performed using three different wavelengths. The results obtained state that polyiodine anions are adsorbed on the surface of the outer tubes of the DWCNTs, and that the charge transfer only occurs between iodine ions and the carbon atoms of the outer tubes. The results and the conclusions given here are in perfect accordance with a previous investigation on the dependence of Raman spectra of DWCNTs upon bromine doping.⁵ A universal behavior of DWCNT upon a *p*-type doping emerges from these Raman studies.

*Also at: Groupe de Dynamique des Phases Condensées (UMR CNRS 5581), Université Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

¹E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, A. Rousset, *J. Mater. Chem.* **10**, 249 (2000).

²H. Zhu, C. Xu, B. Wei, D. Wu, *Carbon* **40**, 2021 (2002).

³S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).

⁴M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K. I. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda, and Y. Maniwa, *Phys. Rev. B* **68**, 041405 (2003).

⁵G. Chen, S. Bandow, E. R. Margine, C. Nisoli, A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, R. Gupta, G. U. Sumanasekera, S. Iijima, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257403 (2003).

⁶M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Adv. Phys.* **49**, 705 (2000).

⁷A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley, *Nature (London)* **388**, 257 (1997).

⁸N. Bendiab, A. Righi, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol, L. Duclaux, and F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 305 (2000).

⁹N. Bendiab, L. Spina, A. Zahab, P. Poncharal, C. Marliere, J.-L. Bantignies, E. Anglaret, and J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **63**, 153407 (2001).

¹⁰N. Bendiab, E. Anglaret, J.-L. Bantignies, A. Zahab, J.-L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, and S. Lefrant, *Phys. Rev. B* **64**, 245424 (2001).

¹¹R. R. Bacsa, A. Peigney, Ch. Laurent, P. Puech, and W. S. Bacsa, *Phys. Rev. B* **65**, 161404 (2002).

¹²E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, and Ch. Laurent, *Chem. Commun. (Cambridge)* **12**, 1442 (2003).

¹³J.-F. Colomer, L. Henrard, E. Flahaut, G. Van Tendeloo, A. A. Lucas, and Ph. Lambin, *Nano Lett.* **3**, 685 (2003).

¹⁴L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, and P. C. Eklund, *Mod. Phys. Lett. A* **80**, 5560 (1998).

¹⁵V. N. Popov and L. Henrard, *Phys. Rev. B* **65**, 235415 (2002).

¹⁶S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **66**, 075416 (2002).

¹⁷E. Dobardžic, J. Maultzsch, I. Milošević, C. Thomsen, and M. Damnjanović, *Phys. Status Solidi B* **237**, R7 (2003).

¹⁸A. Rahmani, J.-L. Sauvajol, J. Cambedouzo, and C. Benoit (unpublished).

¹⁹A. Rahmani, J. L. Sauvajol, S. Rols, and C. Benoit, *Phys. Rev. B* **66**, 125404 (2002).

²⁰W. Zhou, S. Xie, L. Sun, D. Tang, Y. Li, Z. Liu, L. Ci, X. Zou, and G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2553 (2002).

²¹H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synth. Met.* **103**, 2555 (1999).

²²S. L. Hsu, A. J. Signorelli, G. P. Pez, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **69**, 106 (1978).

²³J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **65**, 233402 (2002).

²⁴J. Maultzsch, S. Reich, U. Schlecht, and C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087402 (2003).

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, les aspects structuraux et vibrationnels de différents composés à base de nanotubes de carbone ont été étudiés. Grâce aux travaux antérieurs menés au sein de notre groupe sur la caractérisation structurale et vibrationnelle des nanotubes de carbone bruts et dopés aux alcalins et à l'iode, différents outils d'analyse étaient disponibles, et ont pu être adaptés afin d'étudier les objets plus complexes qui ont été présentés dans ce travail.

La diffraction de poudres a tout d'abord été employée afin d'étudier la structure d'échantillons de nanotubes de carbone bifeuillets (DWNT), de peapods et de composés ternaires Alcalins-THF-Nanotubes de carbone monofeuillets, sur des quantités macroscopiques dont les masses sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milligrammes.

Concernant les DWNT, la simulation des diagrammes de diffraction nous a permis de comprendre l'origine de la large bosse centrée autour de 1.8 \AA^{-1} , qui a pu ensuite être utilisée afin d'obtenir une information quantitative sur le nombre de parois moyens des nanotubes de carbone qui composaient les poudres analysées. Nous nous sommes rendus compte à cette occasion que les échantillons produits par CVD que nous avons étudiés n'étaient pas seulement constitués de DWNT, mais comptaient aussi une proportion de tubes monofeuillets, ainsi qu'une certaine quantité de tubes comportant un plus grand nombre de parois. Il est à noter qu'au cours des 3 années qu'a duré cette thèse, il a été possible de suivre l'amélioration progressive du procédé de synthèse des DWNT mis au point par E. Flahaut. En effet, dans les dernières synthèses qui nous sont parvenues, les diffractogrammes indiquent qu'il ne reste plus qu'une proportion minimale de catalyseurs dans les échantillons, et que la proportion en tubes comptant plus de 2 feuillets est devenue très faible. Il est intéressant de signaler que des travaux d'insertion d'espèces dopantes dans les DWNT ont été entrepris, notamment par l'iode et le rubidium, et que des expériences de diffraction des rayons X et des neutrons ont déjà été réalisées et partiellement interprétées. Toutefois aucune conclusion claire n'a pour l'instant été émise.

L'étude structurale des peapods a permis d'obtenir une image fidèle de la composition des échantillons dont nous disposons. Les diagrammes de diffraction de ces objets se sont révélés très intéressants à explorer, notamment par rapport au phénomène d'extinction de la raie (10) des faisceaux de peapods, qui est maintenant bien compris. Il a été montré qu'une détermination précise du taux de remplissage ne pouvait pas être directement déduite de la hauteur de la raie (10), mais nécessitait la modélisation de l'ensemble du diffractogramme en prêtant une attention toute particulière au profil de la raie caractéristique de la périodicité des C_{60} .

En outre, la coexistence dans les diffractogrammes de raies relatives à des périodicités uni-dimensionnelles (C_{60}) et bi-dimensionnelles (faisceaux de tubes) ouvre des perspectives attrayantes pour l'étude de phases orientées de ce matériau. Une étude théorique des diagrammes de diffraction des peapods orientés a été lancée, et des expériences de diffraction des rayons X sous haute pression et haute température ont permis de mettre en évidence de nets effets d'orientation au sein du matériau. Notons pour finir que la polymérisation des C_{60} à l'intérieur des nanotubes de carbone a été observée durant cette expérience, et que ces résultats, actuellement en cours de publication, ont été obtenus dans le cadre du récent stage de DEA de M. Chorro[105] effectué au sein du laboratoire.

L'étude de la structure par diffraction des neutrons des composés ternaires a permis de mettre en évidence l'arrangement particulier des molécules constitutives de ces complexes. Les faisceaux de nanotubes de carbone monofeuillets y sont fortement dilatés (à cause de la couche ionique qui couvre chaque tube et des molécules de THF qui s'intercalent entre ces tubes décorés), mais le réseau hexagonal des tubes dans le faisceau est conservé. Notons que les effets de contraste isotopique particuliers à l'interaction neutrons-matière ont constitué un outil clé pour résoudre la structure des composés ternaires. Il aurait été en effet extrêmement difficile de parvenir à concevoir une structure où les tubes sont si largement écartés les uns des autres si nous n'avions pas disposé des diffractogrammes très différents enregistrés sur les échantillons hydrogénés et deutérés. Il peut être utile de signaler que les programmes de simulation des diagrammes de diffraction qui ont été développés dans le cadre de cette étude pourraient être facilement adaptés pour résoudre d'autres problèmes liés à l'insertion de matière dans les nanotubes de carbone, voire dans les matériaux poreux de type nano-canaux.

Le volet de ce travail de thèse consacré à la dynamique a également permis des avancées dans la compréhension des propriétés vibrationnelles des composés à base de nanotubes de carbone.

La densité d'états de phonons (GDOS) des chaînes de C_{60} insérées à l'intérieur des nanotubes de carbone a été extraite des données en temps de vol enregistrées sur un échantillon de peapods et sur un échantillon référence de nanotubes de carbone monofeuillets bruts. En comparant cette GDOS expérimentale aux résultats de calculs de dynamique des réseaux visant à reproduire numériquement les GDOS des chaînes de C_{60} dans différentes configurations (monomères, dimères et polymère), il a été possible de mettre en évidence qu'une partie des C_{60} à l'intérieur des nanotubes était liée par des liaisons covalentes de type cycloaddition. Ce résultat complète les informations que nous avons obtenues sur la structure des peapods par des techniques de diffraction de poudre.

En outre, l'observation d'un faible signal quasi-élastique à haute température dans le signal des peapods indique des mouvements diffusionnels à l'intérieur des échantillons, provenant probablement de mouvements de rotation de C_{60} à l'état de monomères à l'intérieur des tubes. Il est intéressant de signaler ici que des expériences de diffusion neutronique seront très prochainement réalisées sur le spectromètre à temps de vol thermique IN4 sur un échantillon de peapods. La possibilité de réaliser des mesures à basse température sur ce spectromètre devrait nous permettre de repérer un éventuel gel du signal quasi-élastique provenant de la diffusion rotationnelle des C_{60} lors de la descente en température.

Au niveau de la simulation de la GDOS des échantillons de peapods, une collaboration a été entreprise avec le centre de calcul scientifique de l'ILL visant à déterminer les constantes de forces intra-moléculaires pour les monomères et les dimères en utilisant des techniques *ab initio*. Ces calculs devraient aboutir à l'obtention de densités d'états beaucoup plus proches des GDOS expérimentales.

En ce qui concerne les DWNT, un net désaccord a été observé entre la GDOS mesurée expérimentalement et la GDOS calculée par dynamique des réseaux dans la zone des basses énergies. La dynamique des DWNT dans cette gamme d'énergie semble donc être de toute évidence gouvernée par des phénomènes dont la dynamique des réseaux ne rend pas du tout compte. Cette hypothèse est confirmée par l'observation d'un fort signal quasi-élastique, d'origine encore indéterminée, dans les spectres de diffusion neutronique des DWNT, et par les récents résultats de modélisation *ab initio* obtenus sur ces objets. Il semble en effet que les faibles barrières de potentiel entre les orientations relatives des 2 tubes constituant chaque DWNT permettraient des mouvements d'un tube dans l'autre. D'autre part, l'incommensurabilité des réseaux formés par les atomes de carbone à la surface des tubes imbriqués pourrait impliquer l'existence de régions où les tubes sont très contraints, et d'autres où l'empilement des feuillets est quasiment commensurable. La déplacement de ces régions le long du nanotube pourrait être à l'origine d'excitations de très basse énergie, dont la réponse serait majoritaire par rapport aux excitations prévues par la dynamique des réseaux. Bien sûr, tout ceci doit encore être confirmé et n'est encore qu'une hypothèse.

Enfin, il est utile de signaler que des travaux sont actuellement en cours au laboratoire sur les propriétés dynamiques des composés ternaires. En particulier, des calculs de dynamique moléculaire ont été entrepris afin de simuler la GDOS des phases de stoechiométrie $\text{LiC}_6\text{-THF}$, qui ont été mesurées et présentées dans le cadre de la thèse de N. Bendiab [29]. Les premiers résultats de ces simulations ont montré que l'allure de la GDOS dépendait fortement de la taille des faisceaux de nanotubes considérés. Cela est très certainement dû aux faibles tailles de faisceaux envisagées pour l'instant (3 tubes et 7 tubes), où les rapports entre les sites de surface et de volume diffèrent fortement. Des simulations sur des faisceaux de taille plus importante pourraient apporter des renseignements plus précis sur la dynamique des espèces insérées entre les nanotubes dans les composés ternaires.

Annexes

Notions de dynamique des réseaux

Au cours de cette partie, nous allons donner les bases des calculs permettant de calculer les courbes de dispersion ainsi que la densité d'états de phonons d'un échantillon (une assemblée d'atomes en interaction) en utilisant la dynamique des réseaux.

Au point de vue physique, nous devons déterminer les modes propres de vibration des atomes en interaction ainsi que la fréquence de ces modes. Pour cela, nous devons résoudre les équations de Newton donnant les positions à tout instant de chaque atome constituant le système étudié. Il est ainsi nécessaire de connaître les interactions existant entre chacun des atomes, et on se fonde pour celà sur un potentiel empirique. Les résultats des calculs sont donc intimement liés au potentiel d'interactions choisi pour modéliser les forces inter-atomiques. Nous détaillons ce point dans la partie consacrée à l'application de cette méthode aux nanotubes de carbone.

D'un point de vue général, on peut définir dans un système de N particules en interaction un potentiel V qui dépend de la position $\vec{r}^t(n)$ de toutes les particules, où t repère le temps et n désigne la n -ième particule.

On considère de plus que les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre *indépendante du temps* repérée par \vec{r}^0 , d'où :

$$\vec{r}^t(n) = \vec{r}^0(n) + \vec{u}^t(n) \quad (.0.1)$$

où $\vec{u}^t(n)$ correspond au déplacement de l'atome n au moment t par rapport à sa position d'origine. Le potentiel d'interaction est donc :

$$V(\{\vec{r}^t(n)\}) = V(\{\vec{r}^0(n) + \vec{u}^t(n)\}) = V \left(\left\{ \begin{array}{l} r_x^0(n) \\ r_y^0(n) \\ r_z^0(n) \end{array} + \begin{array}{l} u_x^t(n) \\ u_y^t(n) \\ u_z^t(n) \end{array} \right\} \right) \quad (.0.2)$$

que l'on pourra écrire sous forme condensée :

$$V(\{r_\alpha^0(n) + u_\alpha^t(n)\}) = V(\{u_\alpha^t(n)\}) \quad (.0.3)$$

où α est un indice générique sur les 3 orientations de l'espace.

Dans l'hypothèse où les déplacements $u_\alpha^t(n)$ sont petits devant les $r_\alpha^0(n)$, on peut faire un développement limité du potentiel total d'interaction :

$$\begin{aligned}
 V = & V(\{u_\alpha^t(n) = 0\}) + \sum_{\alpha,n} \frac{\partial V}{\partial u_\alpha(n)} \Bigg|_{\{u_\alpha(n)=0\}} \cdot u_{\alpha(n)} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\beta,n'} \sum_{\alpha,n} \frac{\partial^2 V}{\partial u_\beta(n') \partial u_\alpha(n)} \Bigg|_{\{u_\alpha(n)=0\}} \cdot u_\alpha(n) u_\beta(n') + \text{Termes} \\
 & \text{anharmoniques} \quad (.0.4)
 \end{aligned}$$

Le premier terme de ce développement limité étant une constante, on peut le prendre égal à 0 dans la mesure où nous définissons le potentiel total d'interaction à une constante près. En ce qui concerne le deuxième terme, la somme des dérivées du potentiel d'interaction par rapport aux déplacements des atomes représente la somme des forces appliquées au système. Pour des déplacements nuls (i.e. à l'équilibre du système), ce terme est nul.

En se plaçant dans l'approximation harmonique, on limite le développement aux termes d'ordre 2. Il reste donc :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\beta,n'} \sum_{\alpha,n} \frac{\partial^2 V}{\partial u_\beta(n') \partial u_\alpha(n)} \Bigg|_{\{u_\alpha(n)=0\}} \cdot u_\alpha(n) u_\beta(n') = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,n} \sum_{\beta,n'} \Phi_{\alpha\beta}(n, n') u_\alpha(n) u_\beta(n') \quad (.0.5)$$

$$\text{où } \Phi_{\alpha\beta}(n, n') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_\beta(n') \partial u_\alpha(n)} \Bigg|_{\{u_\alpha(n)=0\}}.$$

Afin de rechercher les équations du mouvement, on exprime l'hamiltonien H du système :

$$H = \sum_{\alpha n} \frac{p_\alpha^2(n)}{2m_n} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta nn'} \Phi_{\alpha\beta}(nn') u_\alpha(n) u_\beta(n') \quad (.0.6)$$

où le dernier terme représente le potentiel d'interaction inter-particules dans l'approximation harmonique, $p_{\alpha}(n)$ est la composante du vecteur impulsion suivant α de la n -ième particule et m_n est la masse de la n -ième particule.

On introduit alors une base $|\alpha n\rangle$ que l'on suppose orthonormée et complète, et qui vérifie donc :

$$\langle \alpha n | \beta n' \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{nn'} \text{ et } \sum_{\alpha n} |\alpha n\rangle \langle \alpha n| = \mathcal{I} \quad (.0.7)$$

où δ est le symbole de Kronecker, et \mathcal{I} est l'identité.

On définit ensuite le vecteur-état des positions des particules du système $|X\rangle$ et le vecteur-état des impulsions des particules du système $|P\rangle$:

$$|X\rangle = \sum_{\alpha n} \sqrt{m_n} u_{\alpha}(n) |\alpha n\rangle \quad (.0.8)$$

$$|P\rangle = \sum_{\alpha n} \frac{p_{\alpha}(n)}{\sqrt{m_n}} |\alpha n\rangle \quad (.0.9)$$

On définit également l'élément $\langle \alpha n | D | \beta n' \rangle$ de la matrice dynamique D :

$$\langle \alpha n | D | \beta n' \rangle = \frac{\Phi_{\alpha\beta}(nn')}{\sqrt{m_n} \sqrt{m_{n'}}} \quad (.0.10)$$

On peut alors exprimer l'hamiltonien du système de la manière suivante :

$$H = \frac{1}{2} \langle P | P \rangle + \frac{1}{2} \langle X | D | X \rangle \quad (.0.11)$$

On peut noter que D est une matrice symétrique car les interactions inter-atomiques sont elles-mêmes symétriques $\Phi_{\alpha\beta}(nn') = \Phi_{\beta\alpha}(n'n)$. Ses valeurs propres sont donc réelles. On convient de les noter ω_j^2 , et on note $|j\rangle$ les vecteurs propres correspondants. D vérifie donc l'équation aux valeurs propres suivante :

$$D|j\rangle = \omega_j^2 |j\rangle \quad (.0.12)$$

On peut exprimer les vecteurs-états $|X\rangle$ et $|P\rangle$ dans la base des vecteurs propres de la matrice dynamique D de la manière suivante :

$$|X\rangle = \sum_j q_j |j\rangle \text{ et } |P\rangle = \sum_j p_j |j\rangle \quad (.0.13)$$

Si on développe alors l'hamiltonien H dans la base des vecteurs propres $|j\rangle$, il est possible de montrer que H peut s'écrire comme la somme d'hamiltoniens indépendants :

$$H = \frac{1}{2} \sum_j (\dot{q}_j^2 + \omega_j^2 q_j^2) \quad (.0.14)$$

où les q_j sont les coordonnées normales du système.

H correspond à une assemblée de $d * N$ oscillateurs harmoniques de fréquence ω_j , où d est la dimensionnalité du système et N le nombre de particules en interaction. Les ω_j sont les racines carrées des valeurs propres de la matrice dynamique D .

Afin de calculer les courbes de dispersion et la densité d'états de phonons des échantillons de nanotubes que nous avons étudiés, nous nous sommes donc employés à calculer les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice dynamique D en la diagonalisant.

Bibliographie

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 :163, 1985.
- [2] D.A. Bochvar and E.G. Gal'pern. *Dokl. Akad. Nauk. USSR*, 209 :610, 1973.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [4] B.I. Dunlap. Connecting carbon tubules. *Physical Review B*, 46 :1933, 1992.
- [5] Nicolas Izard. *Nanotubes de carbone : Système pour la limitation optique*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2004.
- [6] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388 :756, 1997.
- [7] Catherine Journet. *La production des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Montpellier II, 1998.
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273 :483, 1996.
- [9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, S. Ren, S. Suzuki, and Y. Achiba. Diameter control of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 38 :1961, 2000.
- [10] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313 :91, 1999.
- [11] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, and A. Rousset. Synthesis of single-walled carbon nanotube-co-mgo composite powders and extraction of the nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 10 :249, 2000.
- [12] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima. Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 337 :48, 2001.
- [13] M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda, and Y. Maniwa. Structural transformation from single-wall to double-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, 68 :041405(R), 2003.
- [14] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, and Ch. Laurent. Gram-scale ccvd synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, page 1442, 2003.

- [15] J. Cambedouzou, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, E. Flahaut, A. Peigney, and C. Laurent. Raman spectroscopy of iodine-doped double-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 69 :235422, 2004.
- [16] J.-F. Colomer, L. Henrard, G. Van Tendeloo, A. Lucas, and P. Lambin. Study of the packing of double-walled carbon nanotubes into bundles by transmission electron microscopy and electron diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 14 :603, 2004.
- [17] B.W. Smith, M. Monthieux, and D.E. Luzzi. Encapsulated c60 in carbon nanotubes. *Nature*, 396 :323, 1998.
- [18] B. Burteaux, A. Claye, B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, and J.E. Fischer. Abundance of encapsulated c60 in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 310 :21, 1999.
- [19] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, and W. Krätschmer. High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 121 :1195, 2001.
- [20] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, W. Krätschmer, and Y. Achiba. Optical properties of fullerenes encapsulated in single-wall carbon nanotubes. Proceeding of 25th International Conference on the Physics of Semiconductors, Osaka International Convention Center, Japan, Septembre 2000.
- [21] S. Saito and S. Okada. Proceedings of the 3rd Symposium on Atomic-Scale Surface and Interface Dynamics, Fukuoka, Japan, 1999.
- [22] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P.E. Sulewski, R.M. Fleming, and B.R. Zegarski. Superconductivity at 40k in cesium doped c60. *Solid State Communications*, 93 :327, 1995.
- [23] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Fujiwara, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and H. Suematsu. C70 molecular stumbling inside single-walled carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72 :45, 2003.
- [24] M. Monthieux. Filling single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40 :1809, 2002.
- [25] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama. Energetics and electronic structures of encapsulated c60 in a carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 86 :3835, 2001.
- [26] S. Okada, M. Otani, and A. Oshiyama. Electron-state control of carbon nanotubes by space and encapsulated fullerenes. *Physical Review B*, 67 :205411, 2003.
- [27] J. Cambedouzou, V. Pichot, S. Rols, P. Launois, P. Petit, R. Klement, H. Kataura, and R. Almairac. On the diffraction pattern of c60 peapods. *European Physical Journal B*, 42 :31, 2004.
- [28] S. Rols. *Structure et dynamique des nanotubes de carbone. Une étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2000.
- [29] N. Bendiab. *Structure et vibrations des nanotubes de carbone intercalés*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2003.
- [30] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J.P. Lu. First-principles study of li-intercalated carbon nanotubes ropes. *Physical Review Letters*, 85 :1706, 2000.

- [31] A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R.E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotubes bundles from raman scattering. *Nature*, 388 :257, 1997.
- [32] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, and P. Bernier. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 305 :370, 1999.
- [33] L. Alvarez. *Mécanisme de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire*. PhD thesis, Université Montpellier II, 2000.
- [34] J.-P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des Matériaux*. Dunod, 1997. ISBN N° : 2-10-0033670.
- [35] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima. Atomic correlations between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :045504, 2005.
- [36] L.C. Venema, V. Meunier, P. Lambin, and C. Dekker. Atomic structure of carbon nanotubes from scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 61 :2991, 2000.
- [37] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, and T. Hayashi. Interlayer spacings in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 48 :1907, 1993.
- [38] J.M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, and R.E. Smalley. Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube ropes. *Chemical Physics Letters*, 265 :379, 1997.
- [39] D. Bernaerts, A. Zettl, N.G. Chopra, A. Thess, and R.E. Smalley. Electron diffraction study of single-wall carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 105 :145, 1997.
- [40] L.-C. Qin, S. Iijima, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba. Helicity and packing of single-walled carbon nanotubes studied by electron nanodiffraction. *Chemical Physics Letters*, 268 :101, 1997.
- [41] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, and P. Bernier. Study of the symmetry of single-wall nanotubes by electron diffraction. *European Physical Journal B*, 13 :661, 2000.
- [42] J.C. Meyer et al. *To be published in Applied Physics Letters*.
- [43] J.M. Zuo, I. Vartanyants, M. Gao, R. Zhang, and L.A. Nagahara. Atomic resolution imaging of a carbon nanotube from diffraction intensities. *Science*, 300 :1419, 2003.
- [44] J.-F. Colomer, L. Henrard, P. Launois, G. Van Tendeloo, A.A. Lucas, and Ph. Lambin. Interpretation of electron diffraction from carbon nanotube bundles presenting precise helicity. *Physical Review B*, 70 :075408, 2004.
- [45] J.-J. Rousseau. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Dunod, 2000.
- [46] A. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1964.
- [47] *International Tables for X-Ray Crystallography*. The International Union of Crystallography, 1965.
- [48] B.E. Warren. X-ray diffraction in random layer lattices. *The Physical Review*, 59 :693, 1941.

- [49] D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, and J.R.D. Copley. X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles. *Physical Review B*, 52 :116, 1995.
- [50] O. Zhou, R.M. Flemming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez, and S.H. Glarum. Defects in carbon nanostructures. *Science*, 263 :1744, 1994.
- [51] S. Bandow. Radial thermal expansion of purified multiwall carbon nanotubes measured by x-ray diffraction. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 :L1403, 1997.
- [52] A. Burian, J.C. Dore, H.E. Fischer, and J. Sloan. Structural studies of multiwall carbon nanotubes by neutron diffraction. *Physical Review B*, 59 :1665, 1999.
- [53] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, X. Zhao, S. Iijima, and Y. Ando. Multiwalled carbon nanotubes grown in hydrogen atmosphere : An x-ray diffraction study. *Physical Review B*, 64 :073105, 2001.
- [54] M. Paillet, V. Jourdain, P. Poncharal, J.-L. Sauvajol, A. Zahab, J.C. Meyer, S. Roth, N. Cordente, C. Amiens, and B. Chaudret. Versatile synthesis of individual single-walled carbon nanotubes from nickel nanoparticles for the study of their physical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :17112, 2004.
- [55] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, and P.C. Eklund. Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 80 :3779, 1998.
- [56] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Marcías, P.J. Boul, Q.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.E. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product and characterization. *Applied Physics A*, 67 :29, 1998.
- [57] S. Rols, I.N. Goncharenko, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, and I. Mirebeau. Structural changes in single-wall carbon nanotubes bundles under pressure. *Physical Review B*, 64 :153401, 2001.
- [58] Y. Maniwa, R. Fujiwara, H. Kira, H. Tou, H. Kataura, S. Suzuki, Y. Achiba, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Fujiwara, and H. Suematsu. Thermal expansion of single-walled carbon nanotube (swnt) bundles : X-ray diffraction studies. *Physical Review B*, 64 :241402(R), 2001.
- [59] C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, and O. Zhou. Synthesis and structure of pristine and cesium intercalated single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 67 :47, 1998.
- [60] Y. Maniwa, Y. Kumazawa, Y. Saito, H. Tou, H. Kataura, H. Ishii, S. Suzuki, Y. Achiba, A. Fujiwara, and H. Suematsu. *Japanese Journal of Applied Physics*, 38 :L668, 1999.
- [61] M.R. Johnson, S. Rols, P. Wass, M. Muris, M. Bienfait, P. Zappenfeld, and N. Dupont-Pavlovsky. Neutron diffraction and numerical modelling investigation of methane adsorption on bundles of carbon nanotubes. *Chemical Physics*, 293 :217, 2003.
- [62] N. Bendiab, R. Almairac, S. Rols, R. Aznar, J.-L. Sauvajol, and I. Mirebeau. Structural determination of iodine localization in single-walled carbon nanotube bundles by diffraction methods. *Physical Review B*, 69 :195415, 2004.

- [63] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret, and J.-L. Sauvajol. Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes. *European Physical Journal B*, 10 :263, 1999.
- [64] A. Fujiwara, K. Ishii, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba. *Chemical Physics Letters*, 336 :205, 2001.
- [65] J. Baruchel, J.-L. Hodeau, M.S. Lehman, J.R. Regnard, and C. Schlenker. *Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies*. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [66] R. Almairac, J. Cambedouzou, S. Rols, and J.-L. Sauvajol. *Submitted to European Physical Journal B*.
- [67] A. Pénicaud, Ph. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, and P. Petit. Spontaneous dissolution of a single-walled carbon nanotube salt. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :8, 2004.
- [68] J. Cambedouzou, S. Rols, N. Bendiab, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis, I. Mirebeau, and M. Johnson. Tunable inter-tube spacing in single-walled carbon nanotubes bundles. *Submitted to Physical Review B*, 2005.
- [69] S.W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [70] G.L. Squires. *Thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [71] M. Bée. *Quasielastic neutron scattering*. Adam Hilger and Bristol, Philadelphia, 1988.
- [72] H. Schober, A. Tölle, B. Renker, R. Heid, and F. Gompf. Microscopic dynamics of ac60 compounds in the plastic, polymer, and dimer phases investigated by inelastic neutron scattering. *Physical Review B*, 56 :5937, 1997.
- [73] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman. Solid c60 : a new form of carbon. *Nature*, 347 :354, 1990.
- [74] H. Schober. Dynamics of fullerenes. Habilitation à diriger des recherches, 1999.
- [75] R.A. Jishi, R.M. Mirie, and M.S. Dresselhaus. Force-constant model for the vibrational modes in c60. *Physical Review B*, 45 :13685, 1992.
- [76] R. Heid, L. Pintschovius, and J.M. Godard. Eigenvectors of internal vibrations of c60 : theory and experiments. *Physical Review B*, 56 :5925, 1997.
- [77] Y. Ywasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter Jr., A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajveski, G.A. Thomas, and T. Yagi. New phases of c60 synthesized at high pressure. *Science*, 264 :1570, 1994.
- [78] M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Berthoux, and M. Perroux. Polymerized fullerite structures. *Physical Review Letters*, 74 :278, 1995.
- [79] V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.F. Senyavin, R. Céolin, H. Swarc, H. Allouchi, and V. Agafonov. Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of c60. *Physical Review B*, 61 :11936, 2000.

- [80] A.I. Kolesnikov, I.O. Bashkin, A.P. Moravski, M.A. Adam, M. Prager, and E.G. Ponyatovsky. Neutron scattering study of a high-pressure polymeric phase. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8 :10939, 1996.
- [81] S. Rols, J. Cambedouzou, J.-L. Bantignies, F. Rachdi, J.-L. Sauvajol, V. Agafonov, A.V. Rakhmanina, V.A. Davydov, B. Hennion, and R. Kahn. Lattice dynamics of pressure-polymerized phases of c_{60} : A neutron scattering investigation. *Physical Review B*, 70 :104302, 2004.
- [82] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [83] M. Paillet et al. *To be published in PRL*, 2005.
- [84] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Almairac, C. Journet, P. Bernier, J.-L. Sauvajol, A.M. Benito, W.K. Maser, E. Muñoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard, and J.C. Ameline. Diameter distribution of single wall carbon nanotubes in nanobundles. *The European Physical Journal B*, 18 :201, 2000.
- [85] P.C. Eklund, J.M. Holden, and R.A. Jishi. Vibrational modes of carbon nanotubes : spectroscopy and theory. *Carbon*, 33 :957, 1995.
- [86] D.A. Long. *The Raman Effect*. Wiley, England, 2002.
- [87] W. Hayes and R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. Wiley, England, 1978.
- [88] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp. Origin of the breit-wigner-fano lineshape of the tangential g-band feature of metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63 :155414, 2001.
- [89] M. Paillet, Ph. Poncharal, A. Zahab, J.-L. Sauvajol, J.C. Meyer, and S. Roth. Vanishing of the breit-wigner-fano component in individual single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :237401, 2005.
- [90] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, and A.R. Kortan. Superconductivity at 18k in potassium-doped c_{60} . *Nature*, 350 :600, 1991.
- [91] M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Haddon, A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, A.R. Kortan, S.M. Zahurak, and A.V. Makhija. Superconductivity at 28k in rb_xc_{60} . *Physical Review Letters*, 66 :2830, 1991.
- [92] S.P. Kelty, C.C. Chen, and C.M. Lieber. Superconductivity at 30k in cesium-doped c_{60} . *Nature*, 352 :223, 1991.
- [93] J.H. Schon, C. Kloc, and B. Batlogg. Superconductivity at 52k in hole-doped c_{60} . *Nature*, 408 :549, 2000.
- [94] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba. Optical properties of fullerenes and non-fullerenes peapods. *Applied Physics A : Materials Sciences Processing*, 74 :349, 2002.
- [95] K. Hirahara, S. Bandow, K. Suenaga, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima. Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes. *Physical Review B*, 64 :115420, 2001.

- [96] D.A. Neumann, J.R.D. Copley, R.L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara, R.M. Lindstrom, K.M. Creegan, D.M. Cox, W.J. Romanow, N. Coustel, Jr. J.P. McCauley, N.C. Maliszewskyj, J.E. Fischer, and III A.B. Smith. Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotational dynamics of c_{60} in the orientationally disordered phase. *Physical Review Letters*, 67 :3808, 1991.
- [97] S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol, P. Papanek, J.E. Fischer, G. Coddens, H. Schober, and A.J. Dianoux. Phonon density of states of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 85 :5222, 2000.
- [98] M. Damnjanović, E. Dobardžić, I. Milošević, T. Vuković, and B. Nikolić. Lattice dynamics and symmetry of double wall carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 5 :148, 2003.
- [99] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Phonons modes in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 209 :77, 1993.
- [100] H. Ulbricht, G. Moos, and T. Hertel. Interaction of c_{60} with carbon nanotubes and graphite. *Physical Review Letters*, 90 :095501, 2003.
- [101] E. Bichoutskaia, A.M. Popov, A. El-Barbary, M.I. Heggie, and Y.E. Lozovik. Ab initio study of relative motion of walls in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :113403, 2005.
- [102] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, and S. Iijima. Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :045504, 2005.
- [103] A. Rahmani, J.-L. Sauvajol, J. Cambedouzou, and C. Benoit. Raman-active modes in finite and infinite double-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :125402, 2005.
- [104] G. Chen, S. Bandow, E.R. Margine, C. Nisoli, A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi, R. Gupta, G.U. Sumanasekera, S. Iijima, and P.C. Eklund. Chemically doped double-walled carbon nanotubes : cylindrical molecular capacitors. *Physical Review Letters*, 90 :257403, 2003.
- [105] M. Chorro. *Etude par diffraction de rayons X d'un échantillon de peapods sous hautes pressions et hautes températures*. Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Université Montpellier II, 2005. Stage de DEA.

*Etude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone :
nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires.*

Résumé : Ce travail de thèse est dédié aux propriétés structurales et vibrationnelles de composés moléculaires comportant des nanotubes de carbone : nanotubes bifeuillets, peapods et composés ternaires.

Dans la première partie de ce manuscrit, la structure de ces composés est étudiée par diffraction de poudre des rayons X et des neutrons. Les diagrammes de diffraction sont calculés numériquement et des comparaisons entre résultats numériques et résultats expérimentaux permettent de résoudre précisément la structure des composés.

Dans la seconde partie de ce travail, les propriétés dynamiques des peapods et des nanotubes bifeuillets sont étudiées par diffusion inélastique des neutrons. Les densités d'états de phonons expérimentales sont comparées avec les résultats de dynamique des réseaux effectués pour différentes hypothèses structurales (dans le cas des peapods, chaînes de C₆₀ insérées dans les nanotubes sous forme de monomères, de dimères ou de polymères).

Mots-Clés : Nanotubes, Diffraction, Spectroscopie, Raman, Neutron, Dynamique des réseaux, Modélisation numérique

*Structure and dynamics of carbon nanotube based compounds :
double-walled carbon nanotubes, peapods and ternary compounds.*

Abstract : This work is dedicated to the structural and vibrationnal properties of carbon nanotube based molecular compounds : double-walled carbon nanotubes, peapods and ternary compounds.

In the first part of the manuscript, the structure of these compounds is studied by X-ray and neutron powder diffraction. The diffraction patterns are numerically calculated, and comparisons between numerical and experimental results allow to determine the structure of these compounds.

In the second part of this work, the dynamical properties of peapods and double-walled carbon nanotubes are studied by inelastic neutron scattering. The experimental phonon densities of states of peapods and double-walled carbon nanotubes are compared with the results of lattice dynamics calculations, performed for different structural hypothesis (in the case of peapods, C₆₀ stacked as monomer chains, as dimer chains or as polymeric chains).

Keywords : Nanotubes, Diffraction, Spectroscopies, Raman, Neutron, Lattice Dynamics, Numerical modelisation

Discipline : Milieux Denses et Matériaux

Laboratoire : Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux
CC 026, Université Montpellier II
34095 Montpellier Cedex