



HAL
open science

Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nano-peapods de carbone

Colin Bousige

► **To cite this version:**

Colin Bousige. Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nano-peapods de carbone. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112303 . tel-00771820

HAL Id: tel-00771820

<https://theses.hal.science/tel-00771820>

Submitted on 9 Jan 2013

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.

UNIVERSITÉ PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée à l'Université Paris XI
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI, ORSAY
E.D. 107 – SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nano-peapods de carbone

par

Colin BOUSIGE

Soutenue le 28 novembre 2012 devant le jury composé de :

Alfonso SAN MIGUEL	Rapporteur
Bertrand TOUDIC	Rapporteur
Mathieu KOCIAK	Examinateur
Pierre LEVITZ	Examinateur
Marc MONTHIOUX	Examinateur
Jean-Louis SAUVAJOL	Examinateur
Pascale LAUNOIS	Directrice de thèse
Stéphane ROLS	Co-directeur de thèse

Remerciements

J'ai bénéficié durant ces trois années d'un encadrement et d'un financement de l'Institut Laue-Langevin et du Laboratoire de Physique des Solides. Mes premiers remerciements vont donc à ces deux organismes sans lesquels cette thèse n'aurait pu se faire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Alfonso San Miguel et Bertrand Toudic pour le temps et l'énergie qu'ils ont consacré à l'évaluation de ce manuscrit. Je remercie aussi messieurs Mathieu Kociak, Pierre Levitz, Marc Monthieux et Jean-Louis Sauvajol pour leur participation à ce jury de thèse de haut vol.

Il m'est difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma reconnaissance, mon admiration et ma sincère affection pour mes deux directeurs de thèse, Pascale Launois et Stéphane Rols. Durant ces trois années avec vous, j'ai beaucoup appris, tant scientifiquement qu'humainement. Votre inépuisable enthousiasme, vos grandes compétences, votre disponibilité, vos particularités et votre complémentarité ont fait de vous le meilleur duo de directeurs dont un étudiant puisse rêver. Pour tout cela et pour toute la confiance que vous m'avez accordée, je vous remercie.

La mise en place de cette thèse doit aussi beaucoup à Julien Cambedouzou, qui fut, avant son retour dans le Sud, mon troisième encadrant durant quelques mois. Je le remercie chaudement.

Durant ces trois années de thèse, j'ai été amené à travailler sur de nombreux sites et à collaborer avec un grand nombre de personnes. Toutes ont eu une influence sur ce travail, et, en essayant de n'oublier personne, je voudrais toutes les remercier.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des directeurs de l'ILL pour m'avoir accordé la chance de faire partie de cet institut. En particulier, je remercie Helmut Schober et Andrew Harrison pour leur intérêt et leur soutien. Entre mes différentes expériences à l'ILL et nos discussions, j'ai beaucoup apprécié de collaborer avec Jacques Ollivier, Hannu Mutka, Vivianna Cristiglio, Peter Fouquet, Sacha Ivanov et Bernhard Frick. Je tiens aussi à remercier Mark Johnson et Éric Pellegrini pour leur aide et leurs conseils dans le domaine des simulations de dynamique moléculaire. Je remercie enfin le personnel technique et administratif de l'ILL, Olivier Meulien et Laurence Tellier en tête, pour leur aide précieuse et leur bonne humeur.

Je tiens à remercier pour leur soutien les directeurs successifs du LPS, Jean-Paul Pouget et Dominique Chandèsris. Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger au LPS, pour leur accueil et leur participation à des degrés divers à cette thèse. En particulier, Stéphan Rouzière, Erwan Paineau et Pierre-Antoine Albouy, qui ont été d'une grande aide lors de mes expériences aux synchrotrons et au laboratoire, mais aussi Mohammed-Salah Amara,

Philippe Joly, Denis Petermann, Gilles Guillier et Mickael Pelloux. Un grand merci enfin à Nadine Mehl pour son aide face aux méandres de l'administration.

Cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est sans les échantillons de peapods que j'ai réalisés lors de mon séjour de trois mois à Tsukuba au Japon. L'hospitalité japonaise n'est pas un mythe, et je remercie vivement Hiromichi Kataura de m'avoir accueilli dans son équipe et enseigné ses "techniques secrètes". Nishide-san, Fujii-san, Liu-san et Huang-san ont aussi été pour beaucoup dans mon assimilation à l'équipe, et je les remercie pour cette expérience rare.

Je remercie également Isabelle Mirebeau, Cristian Mocuta, Florence Porcher, Dominique Thiaudière, Giovanna Simeoni et Johnatan Wright pour leur aide et leur accueil durant mes différentes expériences au LLB, à SOLEIL, à FRM2 et à l'ESRF. J'adresse mes remerciements à Mathieu Chorro, Viatcheslav Agafonov et Valery Davydov pour les divers échantillons qu'ils nous ont fournis durant cette thèse. Je remercie aussi Kazu Suenaga pour le temps qu'il a bien voulu accorder à l'étude en microscopie électronique de nos échantillon.

Un grand merci également à Brigitte Pansu et François Aguillon pour m'avoir permis de découvrir les joies de l'enseignement à Polytech'Orsay.

Je voudrais maintenant saluer tous ceux avec qui j'ai partagé mes moments au fil de ces trois années : Joni, Irene, Martin "Magic" Mourigal, Erwan, Manu, Francesco, Vincent, Nico (le 80 coincé et capoté en contre, du jamais vu!), Justin, Ahmad, Alexis, Ida et tous les autres thésards et post-docs de l'ILL et du LPS. Il n'y a qu'à l'ILL que les conversations se font en trois ou quatre langues en même temps, et portent à la fois sur la diffusion des neutrons et les histoires rocambolesques de Joni. Je salue également la French Dream Team de Tsukuba, Aurélien, Dok, Marie et Stan, qui ont été pour beaucoup dans la qualité de mon expérience japonaise (« On s'fait une pilouse ? »). J'adresse un big up à Nours, partenaire d'escalade et de pintes (pas forcément dans cet ordre). Je fais aussi un coucou aux amis de Paris, Ben, Vicky Martin (eh oui, tu n'y couperas pas) et Julie. À toujours être dans le train, on voit moins les amis, mais vous ne m'en manquez pas moins : la bise à vous aussi, Seb et Meu-Ceu, Bilou, Fab, Antoine...

Je remercie enfin ma famille, mes parents et ma petite Juju, pour leur soutien et leur confiance tout au long de mes études.

Et pour la fin, la meilleure. Il m'est difficile de n'exprimer qu'en quelques mots combien ta présence à mes côtés m'a apporté tout au long de cette aventure. Combien ton inébranlable confiance, ta douceur et ton amour ont été pour moi autant de phares dans la brume. Alors, en un mot comme en mille, merci, ma p'tite Clacla.

Table des matières

Introduction	13
1 Peapods C₆₀ et C₇₀ : présentation et synthèse	17
1.1 Présentation	18
1.2 Les nanotubes de carbone	19
1.2.1 Structure atomique des nanotubes de carbone	19
1.2.2 Synthèse des nanotubes de carbone	22
1.2.2.1 Arc électrique	22
1.2.2.2 Dépôt catalytique sous phase vapeur	22
1.2.2.3 Ablation laser	23
1.3 Synthèse de peapods à chaînes monomères	24
1.3.1 Présentation	24
1.3.2 Protocole	25
1.4 Caractérisation par spectroscopie Raman	32
1.5 Polymérisation des chaînes de C ₆₀	33
1.6 Résumé	35
2 Diffraction par les peapods : modélisation	37
2.1 Introduction	38
2.2 La diffraction des rayons X et des neutrons	39
2.2.1 Généralités	39
2.2.2 Description des instruments et du traitement des données	40
2.2.2.1 Diffractomètres	40
2.2.2.2 Traitement des données	43
2.3 Détermination de la structure des peapods	44
2.3.1 Diffraction par une poudre de peapods	44
2.3.1.1 Résultats expérimentaux	44
2.3.1.2 Modélisation	45
2.3.1.2.a Facteur de forme d'un tube de taille L	45
2.3.1.2.b Facteur de forme d'un fullerène	46
2.3.1.2.c Diffraction par un faisceau de peapods	47
2.3.2 Diffraction par un papier de peapods	49
2.3.2.1 Résultats expérimentaux	49
2.3.2.2 Modélisation	51
2.3.2.3 Discussion sur la largeur de la distribution hors plan	54
2.3.3 Structure des chaînes – De l'espace réel à l'espace réciproque	56
2.3.3.1 Facteur de structure d'une chaîne paracristalline	56

2.3.3.2	Intensité diffusée par une poudre de chaînes paracristallines . . .	59
2.3.3.3	Application au cas gaussien	59
2.3.4	Discussion sur la détermination de la structure des chaînes	59
2.4	Résumé	61
3	Observation expérimentale de la dynamique des peapods	63
3.1	Introduction	64
3.2	Observation de la dynamique des fullerènes	65
3.2.1	Rappels sur les transitions de phases des fullerènes	65
3.2.2	Observation de la densité d'état généralisée des fullerènes	66
3.2.3	Observation de la dynamique intermoléculaire des fullerènes	67
3.3	La diffusion inélastique des neutrons	69
3.3.1	Généralités	69
3.3.2	Différents spectromètres pour différentes dynamiques	72
3.3.2.1	Spectromètres à temps de vol – IN4C, IN5 et TOFTOF	73
3.3.2.1.a	Hybrides – IN4C	73
3.3.2.1.b	Temps de vol-temps de vol – IN5 et TOFTOF	74
3.3.2.2	Spectromètre à écho de spins – IN11	75
3.4	Application à l'observation de la dynamique des peapods	76
3.4.1	Observation des rotations des fullerènes	76
3.4.1.1	Principe de l'expérience	76
3.4.1.2	Traitement des données	78
3.4.2	Observation des translations des fullerènes	79
3.4.2.1	Principe de l'expérience	79
3.4.2.2	Traitement des données	81
3.5	Résumé	84
4	Températures intermédiaires : le cristal harmonique 1D modèle	87
4.1	Contexte de l'étude	88
4.2	Considérations sur la chaîne harmonique unidimensionnelle	90
4.2.1	Validité de l'approximation harmonique	90
4.2.2	Rappel – Description classique du mouvement	91
4.2.2.1	Relation de dispersion	91
4.2.2.2	Déplacement carré moyen	91
4.2.3	Diffusion élastique et non élastique cohérente	92
4.2.3.1	Fonction de diffusion intermédiaire	92
4.2.3.2	Diffusion élastique	93
4.2.3.3	Diffusion non élastique	96
4.2.3.3.a	Cas de la chaîne infinie	98
4.2.3.3.b	Cas de la chaîne de taille finie	100

4.2.4	Résumé de ces deux modèles	103
4.3	La théorie à l'épreuve de l'expérience	104
4.3.1	Résultats expérimentaux – Temps de vol	104
4.3.1.1	Détermination de la vitesse du son dans les chaînes monomères	104
4.3.1.2	Détermination de la taille moyenne des chaînes	106
4.3.2	Sur une autre gamme de temps	107
4.4	Résumé	109
5	Hautes températures : fusion progressive	111
5.1	Contexte de l'étude	112
5.2	Modèles statistiques de fluides unidimensionnels	113
5.2.1	Le modèle du gaz sur réseau	113
5.2.2	Le fluide de Takahasi-Gürsey	114
5.2.2.1	Cas général	114
5.2.2.2	Application à un potentiel de van der Waals	117
5.3	Résultats expérimentaux	120
5.3.1	Étude de la structure	120
5.3.1.1	Description des expériences et du traitement des données	120
5.3.1.2	Utilisation des simulations	121
5.3.1.3	Résultats expérimentaux et discussions	123
5.3.2	Étude de la dynamique	126
5.4	Résumé	128
6	Basses températures : couplage rotation-translation et friction	131
6.1	Contexte de l'étude – État de l'art	132
6.1.1	Prédictions théoriques	132
6.1.2	Mesures expérimentales	133
6.1.3	Bilan des études publiées	135
6.2	Résultats expérimentaux	136
6.2.1	Vers la mise en place d'un ordre à trois dimensions des fullerènes?	136
6.2.2	Structure et dynamique des chaînes de fullerènes à basse température	137
6.2.2.1	Dynamique de rotation	137
6.2.2.2	Structure moyenne, rotations et couplage rotation-translation	141
6.2.2.3	Dynamique de translation	142
6.2.2.4	Discussions	144
6.2.2.4.a	Mise en ordre orientationnelle et couplage rotation-translation	144
6.2.2.4.b	Effets sur les phonons acoustiques	146
6.2.2.4.c	Bilan	147
6.3	Résumé	148

Conclusion générale	151
Annexes	155
A Calcul de l'intensité diffractée par une poudre de peapods	156
B Calcul de la diffusion diffuse due au désordre orientationnel des C_{60}	159
C Calcul du facteur de structure dynamique : chaîne harmonique infinie	162
D Simplification de la fonction de partition du fluide de Takahasi-Gúrsey	167
Bibliographie	168

Introduction

Les systèmes unidimensionnels (1D) ne constituent pas seulement des curiosités de la Nature, ce sont aussi des systèmes modèles présentant un intérêt fondamental. Dans leur apparente simplicité, ils permettent de saisir l'essence de la physique en jeu dans des systèmes plus complexes, et ce, au moyen de modèles analytiques exacts. De plus, ces systèmes présentent des propriétés tout à fait exotiques, telle l'absence d'ordre à longue distance à température non nulle – ainsi que l'absence de transition de phases qui en découle.¹ Il n'est donc pas étonnant qu'une très vaste littérature existe sur ce sujet [2, 3]. "La chaîne 1D" est même un objet d'étude théorique classique pour les étudiants de 3^{ème} cycle, que ce soit en physique statistique pour apprendre à manier les hamiltoniens, ou en physique du solide pour découvrir les notions de phonons ou de zone de Brillouin.

Néanmoins, les systèmes 1D n'existent pas seulement sur le papier. Cela fut en effet démontré dans les années 70 et 80 avec la découverte de systèmes incommensurables dans lesquels des chaînes atomiques se comportent réellement comme des chaînes 1D harmoniques indépendantes (chaînes de mercure dans $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ [4–12], ou chaînes d'iode dans diverses matrices organiques [13, 14]). Les longues molécules d'ADN peuvent aussi, dans certaines conditions, être considérées comme des systèmes 1D [15–18]. Dans certains systèmes commensurables, des effets de basse dimensionnalité peuvent s'observer dans d'autres propriétés : on pense notamment à la mise en évidence, dès 1973, d'une transition de Peierls dans les conducteurs 1D de type $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [19] ; ou encore à l'isolant de Mott Sr_2CuO_3 , dans lequel les chaînes de cuivre sont suffisamment éloignées pour que les électrons leur appartenant aient un comportement 1D, ce qui a pour conséquence la séparation des orbitons et des spinons [20].

Il est donc possible de trouver des systèmes réels présentant un comportement typique d'une faible dimensionnalité. Néanmoins, le nombre de composés candidats s'amenuise dès lors que l'on cherche à étudier les phénomènes liés à cette basse dimensionnalité sur de larges gammes de températures, *i.e.* à partir de températures suffisamment basses et jusqu'à des températures suffisamment hautes pour pouvoir observer la présence (ou l'absence) de transitions qui ne soient pas liées à une mise en ordre tridimensionnelle. Dans cette optique, certains composés d'insertion de nanotubes de carbone (nous ne parlerons dans la suite que des nanotubes monofeuillets, ou SWNT) semblent convenir.

Les nanotubes de carbone sont eux-même présentés comme des composés 1D : avec leur diamètre de l'ordre du nanomètre et leur longueur de l'ordre du micromètre, ils présentent un rapport d'aspect particulièrement important. Les nanotubes possèdent une cavité au sein de laquelle des atomes ou des molécules peuvent s'introduire, et ils sont stables jusqu'à des températures extrêmes (sous vide, au moins jusqu'à 1 200 °C [21]). Enfin, même si les SWNT s'arrangent selon des faisceaux hexagonaux, la grande distance entre les centres des tubes dans les faisceaux ($\sim 17 \text{ \AA}$) laisse espérer que, dans le cas de molécules invitées qui interagissent à

1. Ceci constitue le théorème de van Hove, valide pour des systèmes de taille infinie dans lesquels les interactions ont une portée finie [1].

courte portée, aucun arrangement à 3D des molécules qu'ils contiennent n'aura lieu avant des températures extrêmement basses. Ces deux propriétés en font des conteneurs idéaux pour un arrangement unidimensionnel, dont le caractère 1D est d'autant plus marqué que le diamètre de la molécule insérée est proche de celui du tube hôte, comme c'est le cas pour les fullerènes C_{60} et C_{70} dans des tubes de diamètre 14.2 Å (en prenant en compte les rayons de van der Waals des atomes de carbone).

Par analogie avec un cosse de petits pois, les composés dans lesquels des fullerènes sont insérés à l'intérieur de nanotubes de carbone sont appelés "peapods" [22]. L'inclusion de fullerènes dans des nanotubes a laissé espérer des modifications intéressantes de leurs propriétés physiques, et cela a donné lieu à un grand nombre d'études. On pourra par exemple citer le fait que les fullerènes renforcent la résistance des tubes à une pression radiale en retardant leur effondrement [23–25], ou alors les propriétés de transport des SWNT modifiées par le transfert de charge entre C_{60} et nanotube [26–28]. Les tubes peuvent aussi être utilisés comme nano-réacteurs pour la synthèse de nanotubes à partir de fullerènes (au delà de 1 100 K environ), ce qui laisse espérer des applications pour une chimie en milieu confiné [29] : on pourrait imaginer employer les tubes comme des écrans ne permettant les réactions que dans des directions spécifiques [30].

Mais au delà de toutes ces propriétés, les peapods sont un système 1D modèle – et c'est ce qui nous a principalement intéressé tout au long de ce travail de thèse. Cela a naturellement conduit à un grand nombre d'études théoriques, que ce soit par des calculs exacts de physique statistique [31–40] ou par des simulations [41–43] – et ce sur tout le domaine de stabilité des peapods, soit de 0 K à 1 100 K environ. Néanmoins, malgré l'intérêt des théoriciens pour ce système, relativement peu d'études expérimentales se sont concentrées sur la physique des chaînes de fullerènes elles-mêmes (et non pas des peapods dans leur ensemble) [44–46] : cela traduit en réalité des difficultés expérimentales inhérentes aux composés à bases de nanotubes. Sur la base des publications existantes, nous pouvons affirmer que :

✓ Dans le cas où les tubes ont un diamètre comparable à celui des fullerènes, les chaînes de fullerènes sont bien unidimensionnelles – et non pas hélicoïdales, zig-zag ou autre [30, 47–50]. De plus, à température ambiante, les chaînes sont indépendantes les unes des autres [48].

✓ Les fullerènes sont en rotation isotrope diffusive au dessus de ~ 200 K [44–46].

Malgré les nombreuses études sur le sujet des peapods, certaines questions concernant la physique de ce système demeurent en suspens :

- À température ambiante, les chaînes de fullerènes présentent-elles un comportement cristallin ou un comportement liquide ? En effet, les nombreux modèles s'attachant à la description du comportement 1D des chaînes de fullerènes considèrent tous des chaînes cristallines de taille infinie [31–36, 39–41, 43]. Or d'après le théorème de van Hove [1], les systèmes de taille infinie dans lesquels les interactions sont à courte portée ne peuvent pas développer d'ordre à longue portée, et de tels systèmes doivent donc présenter un comportement liquide [39, 40, 51].

- Dans la même optique, qu'en est-il des corrélations aux grandes distances ou aux temps longs, et comment évoluent-elles avec la température ? M. Hodak et L. Girifalco prédisent une fusion progressive des chaînes à haute température [36], mais peu d'études expérimentales sur

l'évolution de la structure des peapods à haute température ont été réalisées, et elles ne montrent rien en ce sens [52, 53].

- Quid d'une mise en ordre des orientations des fullerènes à basse température, comme dans le C_{60} bulk ? Trois articles expérimentaux concluent à trois comportements différents à basse température [44–46, 54].

- Et qu'en est-il d'une mise en ordre à trois dimensions des chaînes, comme observé dans $Hg_{3-\delta}AsF_6$ [4–12], et prédit dans les peapods par C. Cararro et M. Calbi [31, 32, 34] ? Une telle transition n'avait jamais été observée expérimentalement.

En fin de compte, nous n'avons qu'une connaissance imparfaite de la physique des peapods. Pourtant, ce système est relativement simple : il pourrait être modélisé par des boules liées par des ressorts. Avec des échantillons de bonne qualité, en développant les outils théoriques adaptés et en réalisant une étude expérimentale statistique de la structure et de la dynamique des chaînes de fullerènes, nous devrions être capables de tout comprendre dans ce système. Nous avons donc réalisé une étude des peapods associant diffraction (rayons X et neutrons) et diffusion inélastique des neutrons.

Ce manuscrit de thèse s'organise en six chapitres. Au début de chacun d'entre eux, nous faisons un état de l'art bibliographique rappelant ce qui est déjà connu sur le sujet abordé, et nous définissons alors l'objectif du chapitre.

- Dans le chapitre 1, nous décrivons de manière détaillée la méthode de synthèse des peapods, synthèse réalisée lors d'un séjour de trois mois dans le groupe de Hiromichi Kataura à Tsukuba, Japon.

- Puis, dans les deux chapitres suivants, nous décrivons les méthodes expérimentales et les outils théoriques qui nous permettent de déterminer les évolutions structurales (chapitre 2) et dynamiques (chapitre 3) des chaînes de fullerènes.

Nous détaillons dans les chapitres suivants le comportement de ces chaînes dans trois différentes gammes de températures :

- Dans le chapitre 4, nous montrons qu'autour de 300 K, la chaîne de C_{60} se comporte comme un cristal harmonique modèle.

- Dans le chapitre 5, nous décrivons la liquéfaction progressive des chaînes à haute température.

- Enfin, dans le chapitre 6, nous étudions le comportement des chaînes de fullerènes des points de vue de la structure et de la dynamique, puis nous essayons d'apporter des éléments pour comprendre la transition observée à basse température .

Dans toute la suite de ce manuscrit, les vecteurs sont notés en gras et leur norme en caractères normaux, *e.g.* $Q = ||\mathbf{Q}||$.

1

Peapods C_{60} et C_{70} : présentation et synthèse

Sommaire :

1.1	Présentation	18
1.2	Les nanotubes de carbone	19
1.2.1	Structure atomique des nanotubes de carbone	19
1.2.2	Synthèse des nanotubes de carbone	22
1.2.2.1	Arc électrique	22
1.2.2.2	Dépôt catalytique sous phase vapeur	22
1.2.2.3	Ablation laser	23
1.3	Synthèse de peapods à chaînes monomères	24
1.3.1	Présentation	24
1.3.2	Protocole	25
1.4	Caractérisation par spectroscopie Raman	32
1.5	Polymérisation des chaînes de C_{60}	33
1.6	Résumé	35

1.1 Présentation

De tous les éléments constituant l'univers, le carbone revêt indéniablement une importance à part entière. Constituant primordial des organismes vivants tels que nous les connaissons, l'importance du carbone réside aussi dans la richesse de sa chimie et la grande variété de ses formes allotropiques. Cette variété dans la structure atomique des composés carbonés résulte en une grande variété de propriétés physiques, comme peuvent en témoigner les deux phases pures du carbone les plus abondantes : le diamant et le graphite. Ces deux allotropes possèdent en effet certaines propriétés radicalement différentes, comme la couleur, la dureté ou la conductivité – si bien que le graphite est utilisé comme mine de crayon ou lubrifiant tandis que le diamant l'est comme abrasif ou tête d'enclume.

Mais le diamant et le graphite ne sont pas les deux seules formes allotropiques du carbone. En 1985, alors qu'ils tâchaient de reproduire la formation de molécules organiques dans l'espace interstellaire, R. Smalley, H. Kroto et R. Curl [55] en observèrent une troisième forme : le fullerène C_{60} (initialement buckminsterfullerène), baptisé ainsi en l'honneur de l'architecte Richard Buckminster Fuller, rendu célèbre pour ses constructions géodésiques. Une quatrième forme allotropique fut découverte en 1991 par S. Iijima [56] sous la forme de tubes concentriques constitués de monofeuillets de graphène refermés sur eux-mêmes : ce que nous appellerons plus tard les nanotubes de carbone multifeuillets, ou MWNT. Deux ans plus tard, on observait des nanotubes ne contenant qu'une seule paroi monoatomique, ce que l'on connaît maintenant sous le nom de nanotubes monofeuillets, ou SWNT [57, 58]. Puis, en 1998, alors qu'ils observaient en microscopie électronique un échantillon de ces nanotubes monofeuillets, B. Smith, M. Monthieux et D. Luzzi [22] observèrent que certains tubes contenaient des fullerènes C_{60} . Ils furent alors les premiers à suggérer l'image de "petits pois nanométriques" – ou de "*peapods*" – dont une image en microscopie électronique est présentée sur la Fig. 1.1.

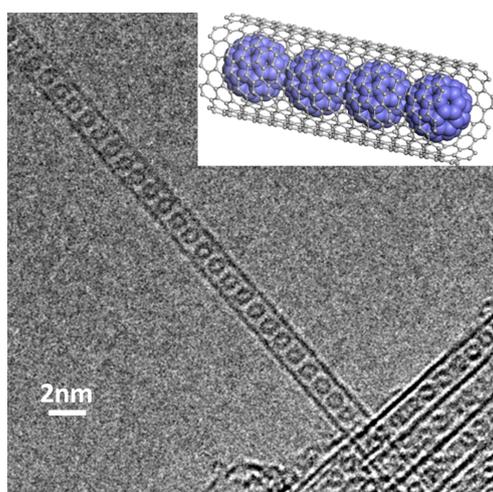


Fig. 1.1 – Image en microscopie électronique à transmission (MET) de peapods C_{60} . L'encart montre une représentation schématique de la structure moléculaire. Image réalisée par Y. Niimi et K. Suenaga à partir des échantillons synthétisés durant cette thèse.

Bientôt, ils publièrent une méthode de synthèse à large échelle de ces objets [59] et, avec la maîtrise croissante des diamètres des tubes, il fut enfin possible de produire en quantité des peapods de grande qualité [60] – *i.e.* avec un haut taux de remplissage et un faible taux d'impuretés – ce qui en permit une étude poussée. Dès ces premiers articles, on voit les C_{60} se mouvoir et les chaînes coalescer sous le faisceau électronique. Tout l'intérêt pour ce système est là : alors que la faible interaction avec le tube hôte et la similarité des diamètres des tubes et

des C_{60} promettent un système 1D modèle, la coalescence des chaînes de fullerènes laisse espérer des applications pour une chimie en milieu confiné.

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord la structure atomique des nanotubes pour disposer du vocabulaire nécessaire à leur description. Nous présenterons ensuite différentes méthodes de synthèse des SWNT, et enfin nous détaillerons point par point la synthèse des échantillons de peapods étudiés lors de cette thèse.

1.2 Les nanotubes de carbone

1.2.1 Structure atomique des nanotubes de carbone

Au niveau atomique, on peut décrire la structure d'un nanotube de carbone mono-feuille par l'enroulement d'une portion de feuille de graphène [61, 62]. Il existe cependant une infinité de façons d'enrouler un plan de graphène, entraînant chacune la formation de cylindres dont la paroi monoatomique est constituée d'atomes de carbone formant un réseau en nid d'abeille. Ces différents enroulements résultent en différentes hélicités (ou chiralités) des nanotubes de carbone, et peuvent être complètement paramétrés par la définition d'un couple d'indices (n, m) .

Une portion de feuille de graphène est représentée sur la Fig. 1.2, chacun des sommets des hexagones étant un atome de carbone. Le pavage hexagonal est défini par deux vecteurs de base, \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , séparés d'un angle de 60° , conformément au formalisme employé par Dunlap [63].

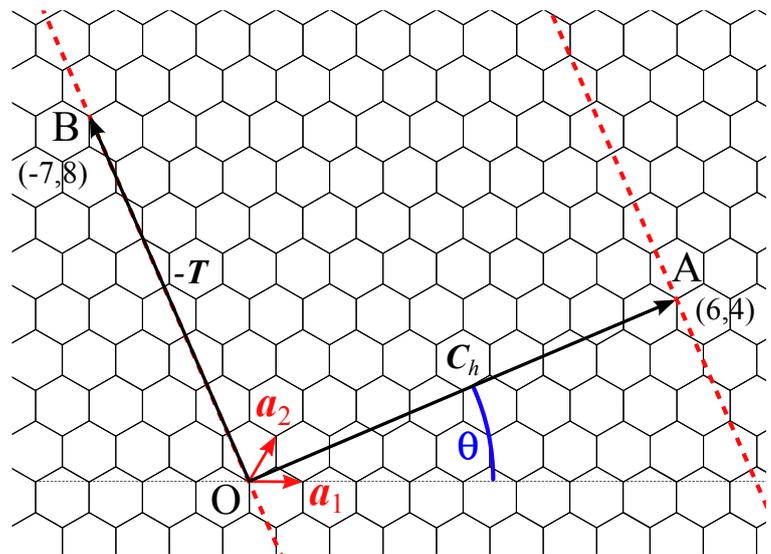


Fig. 1.2 – Schéma d'enroulement du plan de graphène illustrant la structure d'un nanotube de carbone.

On peut trouver un vecteur \mathbf{C}_h joignant deux atomes équivalents du plan de graphène. Ce "vecteur chiral" est défini par le couple (n, m) comme :

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

Sur la Fig. 1.2 est représenté l'exemple d'un vecteur chiral défini par $(n, m) = (6, 4)$. Le tube (n, m) est obtenu en repliant la bande de graphène délimitée par les lignes en tirets perpendiculairement au vecteur chiral, de manière à ce que les points O et A coïncident à l'issue du repliement, et que les deux lignes en tirets se superposent. L'axe du tube ainsi formé se trouve donc perpendiculaire au cercle délimité par le vecteur \mathbf{OA} replié, et passe en son centre. Par

symétrie, on se rend compte que les tubes (n, m) et (m, n) sont équivalents : par convention, on choisira $n \geq m$.

Un vecteur de translation \mathbf{T} , colinéaire à l'axe du tube, est alors défini en joignant les deux atomes équivalents les plus proches dans cette direction. On peut montrer que \mathbf{T} est lié au couple d'indices (n, m) par la relation :

$$\mathbf{T} = \frac{2m+n}{d_R} \mathbf{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R} \mathbf{a}_2 \quad (1.2)$$

avec (PGCD = plus grand commun diviseur) :

$$d_R = \text{PGCD}(2n+m; 2m+n) \quad (1.3)$$

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

$$N_C = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.4)$$

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

$$r_t = \frac{C_h}{2\pi} = \frac{a_{C-C} \sqrt{3} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi} \quad (1.5)$$

où a_{C-C} est la distance carbone-carbone dans un plan de graphène, soit environ 1.42 Å. Parfois, on utilise aussi un autre paramètre structural : l'angle *chiral* θ entre les vecteurs \mathbf{C}_h et \mathbf{a}_1 . Il est défini par :

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (1.6)$$

qui, pour des raisons de symétrie, est donné comme $-\frac{\pi}{6} \leq \theta \leq \frac{\pi}{6}$.

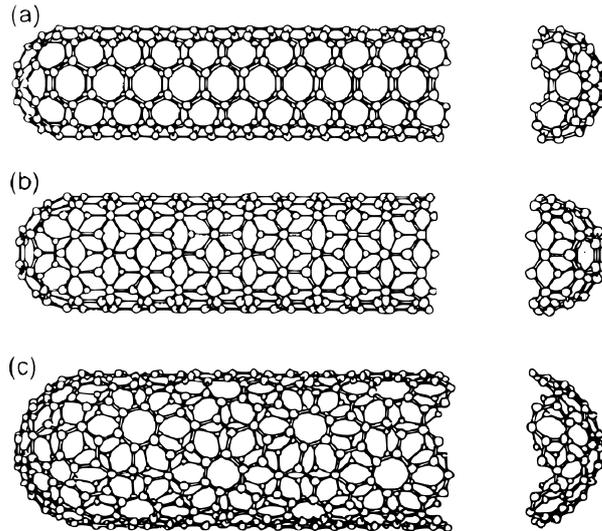


Fig. 1.3 – Schémas de nanotubes de carbone monofeuillets de différentes hélicités, reproduit de la référence [61]. (a) Nanotube zigzag (5,5) – (b) Nanotube armchair (9,0) – (c) Nanotube chiral (10,5).

En fin de compte, on peut complètement déterminer 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 selon trois catégories, représentées sur la Fig. 1.3 :

- Nanotubes *armchairs* (fauteuils, en français) : couples d'indices de type (n, n) , ou d'angle chiral $\theta = 30^\circ$.
- Nanotubes *zigzags* : couples d'indices de type $(n, 0)$, ou d'angle chiral $\theta = 0^\circ$.
- Nanotubes *chiraux* : couples d'indices (n, m) avec $n \neq m \neq 0$, ou d'angle chiral $\theta \in]0, 30[^\circ$.

En réalité les tubes sont loins d'être exempts de défauts locaux : des "bosses" ou des "creux" à la surface des tubes peuvent être induits par le remplacement d'un hexagone par un heptagone ou par un pentagone – les défauts pentagonaux sont par exemple impliqués dans la fermeture des tubes à leurs extrémités. Remarquons qu'une combinaison particulière de pentagones et d'heptagones portant le nom de "défauts de Stone-Wales" est impliquée dans le mécanisme de croissance des nanotubes [64, 65] – et dans celui de coalescence des chaînes de fullerènes en DWNT [66–68].

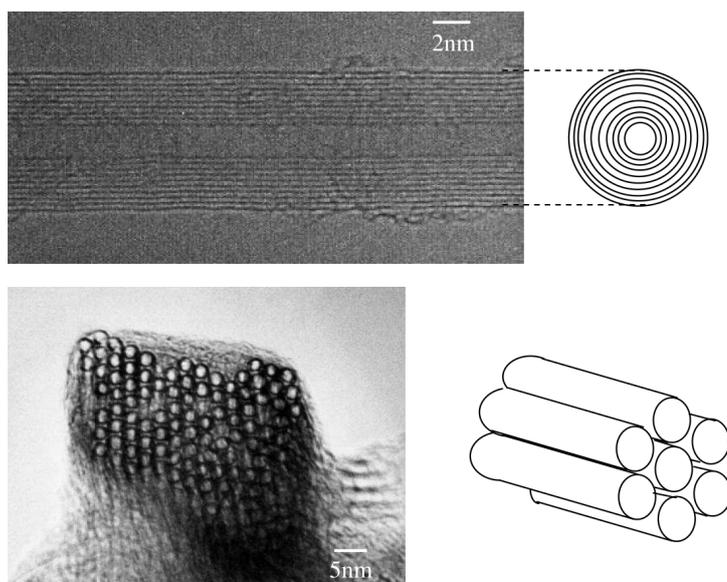
De plus, on pourra noter que les propriétés électroniques des tubes dépendent totalement de leur hélicité.¹ Cela est dû à la structure de bande particulière d'un feuillet de graphène et à la quantification des vecteurs d'ondes électroniques due à son repliement. De manière générale, la métallicité des SWNT est déterminée ainsi : les tubes (n, m) qui vérifient $n - m = 3p$, $p \in \mathbb{Z}$, seront métalliques, et tous les autres seront semi-conducteurs [61].

Enfin, remarquons que les nanotubes monofeuillets ont tendance à se regrouper sous la forme de faisceaux dans lesquels les tubes s'arrangent selon un réseau hexagonal, comme on peut le voir sur l'image en microscopie électronique Fig. 1.4.

Fig. 1.4 – (Haut) Image en microscopie électronique à transmission (MET) d'un nanotube multifeuillets.

– (Bas) Image en MET d'un faisceau de nanotubes monofeuillet. L'arrangement des tubes est de type "nid d'abeille".

Reproduit à partir de la ref. [70].



1. Sauf dans le cas de tubes de très petits diamètres, dans lesquels intervient une hybridation des orbitales σ^* et π^* pouvant résulter en l'inversion du caractère métallique/semi-conducteur prédit par la loi des $n - m = 3p$ [69].

1.2.2 Synthèse des nanotubes de carbone

Nous allons maintenant décrire dans leurs grandes lignes les trois principales voies de synthèse de nanotubes mono et multifeuillets (Fig. 1.4) que sont l'arc électrique, le dépôt catalytique sous phase vapeur (CVD) et l'ablation laser.

1.2.2.1 Arc électrique

La technique utilisant l'arc électrique fut, en 1991 [56], la première à produire des nanotubes de carbone. Initialement utilisée pour la production en masse de fullerènes C₆₀ dans le but d'étudier la formation de molécules organiques dans le milieu interstellaire [71], elle est maintenant couramment employée pour synthétiser à la fois des nanotubes multifeuillets (MWNT) et des nanotubes monofeuillets (SWNT).

Cette méthode consiste en l'établissement d'un courant électrique de forte puissance – 100 A pour une tension de 30 V – entre deux électrodes de graphite, dans une enceinte dans laquelle est maintenue une faible pression d'un gaz inerte (He ou Ar, 660 mbar) [72]. En rapprochant les électrodes, il y a production d'un arc électrique, ce qui ionise l'atmosphère de l'enceinte et donne naissance à un plasma chaud ($\sim 4\,000\text{ °C}$). Pendant ce régime, l'anode est portée à haute température et se vaporise. Le carbone vaporisé va ensuite former des dépôts dans les zones froides du réacteur, dépôts constitués de divers nano-objets tels (entre autres) des nanotubes et des fullerènes – les nanotubes étant des MWNT dont les diamètres internes et externes varient de 1 à 3 nm et de 2 à 25 nm, respectivement.

L'emploi d'anodes mixtes, *i.e.* anodes de graphite contenant des particules d'atomes métalliques (Fe, Co, Ni, Y), permet la formation privilégiée de nanotubes de carbone monofeuillets dont le diamètre moyen est de 1.4 nm. Pendant le régime du plasma, le carbone s'adsorbe et se dissout dans les gouttelettes de particules catalytiques en fusion. Lorsque les gouttelettes se saturent en atomes de carbone, les phases métal et carbone se séparent et le carbone est rejeté de la particule métallique pour participer à la formation des SWNT [73, 74].

À partir de 1997, l'utilisation à Montpellier d'un mélange de catalyseurs Ni/Y [72] a permis une amélioration significative des rendements de synthèse, et donc une production en masses importantes de nanotubes de carbone monofeuillets. C'est ainsi que plusieurs entreprises (Nanoledge, MER, Meijo) commercialisent des SWNT produits par cette technique.

1.2.2.2 Dépôt catalytique sous phase vapeur

L'appellation "dépôt catalytique sous phase vapeur" regroupe un certain nombre de techniques basées sur un même principe. Ainsi, les nanotubes de carbone monofeuillets de type HiPCO [75], ou les nanotubes de carbone bifeuillets produits par CCVD à Toulouse [76] sont des variantes 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 constitué d'un gaz inerte (servant de vecteur) et d'un gaz de précurseurs (hydrocarbures). Souvent, le gaz vecteur utilisé est du dihydrogène H₂. Quant au gaz de précurseurs, il 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. Par exemple, on utilise des solutions solides à base de cobalt pour synthétiser des nanotubes de carbone bifeuillets. Une variante de cette méthode est d'utiliser le catalyseur sous forme gazeuse en introduisant du ferrocène comme précurseur [77].

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

- D'une part, elles 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.
- Et d'autre part, le contrôle fin de la morphologie des nanoparticules de catalyseur, qui est rendu possible dans ce type de synthèse, devrait permettre à terme d'accroître de manière significative le contrôle sur le nombre de parois des nanotubes multifeuillets ainsi que sur le diamètre des nanotubes.

Enfin, cette méthode permet la production de tapis de MWNT alignés verticalement [77, 78], objets aux applications potentielles multiples – membranes et filtres [79, 80], surfaces hydrophobes [81], surfaces noires [82], surfaces en "patte de gecko" [83]...

1.2.2.3 Ablation laser

À l'origine de la découverte des C_{60} par H. Kroto et R. Smalley en 1985 [55], 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 à impulsion nanoseconde, généralement de longueur d'onde 532 nm et d'énergie ~ 30 mJ [84, 85]. Placée dans un réacteur à 1 200 °C sous atmosphère inerte, la cible (mixte graphite/catalyseurs métalliques) est mise en rotation afin de limiter l'échauffement dû à l'impact du laser et ainsi homogénéiser la sublimation du disque graphitique. Il est possible d'améliorer sensiblement le rendement en nanotubes de carbone monofeuillets en ajoutant une deuxième impulsion laser, de longueur d'onde 1 064 nm et pulsée avec une fréquence différente de celle de la première impulsion [86].

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, où la température peut atteindre plus de 3 500 °C. Les produits de la synthèse sont déplacés à l'intérieur du réacteur par le flux de gaz inerte, et les nanotubes formés sont finalement recueillis 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, notamment en ajustant le choix des catalyseurs [87]. Ainsi un mélange de catalyseurs de type Rh-Pd produira des nanotubes fins dont le diamètre se situera entre 8.6 et 12.4 Å, et un mélange Rh-Pt engendrera des nanotubes plus larges, de diamètres 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.

1.3 Synthèse de peapods à chaînes monomères

1.3.1 Présentation

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes donné pour objectif d'étudier extrêmement finement les évolutions structurales et dynamiques des chaînes de C_{60} dans les peapods. Il nous était donc nécessaire de disposer d'échantillons de bonne qualité, *i.e.* présentant un faible taux d'impuretés (au sens large, telles que le carbone amorphe, le graphite, les particules de catalyseur...). Cette pureté est en effet nécessaire à la caractérisation fine de la structure des peapods, car elle résulte en des échantillons présentant des pics bien définis dans les diagrammes de diffraction. De plus, dans l'optique d'une étude de la dynamique des peapods par diffusion inélastique des neutrons, un soin particulier doit être apporté durant la synthèse afin de ne pas introduire d'impuretés hydrogénées dans les échantillons, le signal incohérent provenant de l'hydrogène étant bien plus fort que le signal cohérent provenant du carbone. Enfin, dans l'absolu, il serait plus aisé de réaliser les études de la structure et de la dynamique en utilisant un monocristal de peapods (*i.e.* une fibre), mais il n'est pas possible d'en produire sans l'utilisation de surfactant [88], source d'impuretés hydrogénées s'il en est. Nous devons donc nous contenter d'échantillons orientés à deux dimensions, ce qui nous permettra de pouvoir séparer les données relatives aux seules chaînes de fullerènes de celles relatives aux tubes.

Le procédé de synthèse des peapods repose sur plusieurs points clefs. Outre la pureté des tubes, leur morphologie revêt une importance capitale. Ils doivent en effet présenter un diamètre optimum : s'ils sont trop fins, les C_{60} ne peuvent s'y loger ; s'ils sont trop larges, les C_{60} peuvent adopter diverses structures non 1D (zig-zag, hélices...) [30, 47, 49, 50]. Des calculs *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [26, 89] 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 : elle est donc énergétiquement optimale pour les nanotubes (10,10), par exemple. Pour des tubes de diamètre supérieur, la réaction d'insertion reste exothermique, mais de plus en plus faiblement : lorsque le diamètre des nanotubes devient très grand, le gain énergétique tend vers une celui mis en jeu par l'adsorption d'un C_{60} sur un plan de graphène, et les fullerènes préfèrent s'accoler aux parois plutôt que de rester confinés au centre des tubes de grands diamètres [39]. L'utilisation de nanotubes dont les dimensions sont proches de celles d'un nanotube (10,10) est donc favorable à la formation de peapods d'un point de vue énergétique, mais elle est surtout nécessaire afin d'obtenir une véritable structure 1D des chaînes de fullerènes.

L'ouverture des nanotubes constitue la seconde étape clef de la synthèse. En effet, toujours dans un souci de limiter la quantité d'impuretés hydrogénées, le traitement résultant en l'ouverture des tubes doit ne concerner que leurs extrémités et ne doit pas trop créer de défauts sur leur longueur. La méthode employée par H. Kataura pour produire ses échantillons emprunte à la découverte de P. Ajayan *et al.* [90, 91] qui, en 1993, mirent en évidence que l'oxydation des nanotubes multifeuillets par chauffage dans l'air permettait d'ouvrir les nanotubes en attaquant préférentiellement les capsules fermant leurs extrémités.² C'est cette méthode qui a été mise en œuvre pour la synthèse des échantillons de cette thèse.

2. En outre, ces mêmes auteurs ont montré que si l'on oxydait les tubes en présence de plomb, ce dernier entrerait à l'intérieur des nanotubes par action des forces de capillarité.

1.3.2 Protocole

Cette section est très détaillée et constitue un protocole expérimental. Nous disposions de 4 g de SWNT, et avons utilisé 1.5 g de tubes pour en faire des peapods C_{60} , 1.5 g pour des peapods C_{70} , le reste servant de référence. Le lecteur qui ne voudrait pas s'embarrasser des détails de la synthèse pourra se contenter du diagramme 1.5 qui en résume toutes les étapes.

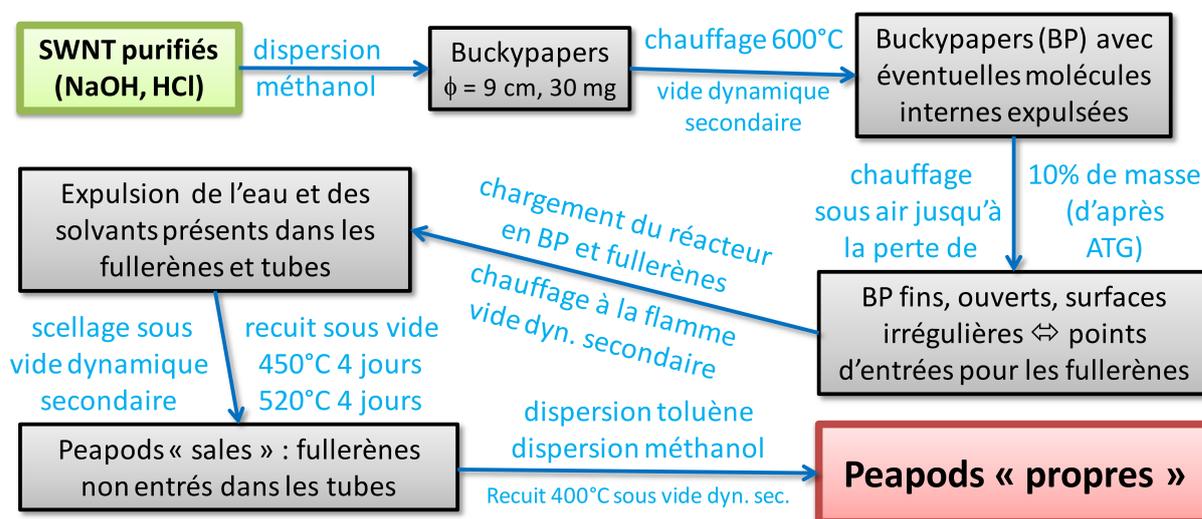


Fig. 1.5 – Les différentes étapes de la synthèse des peapods.

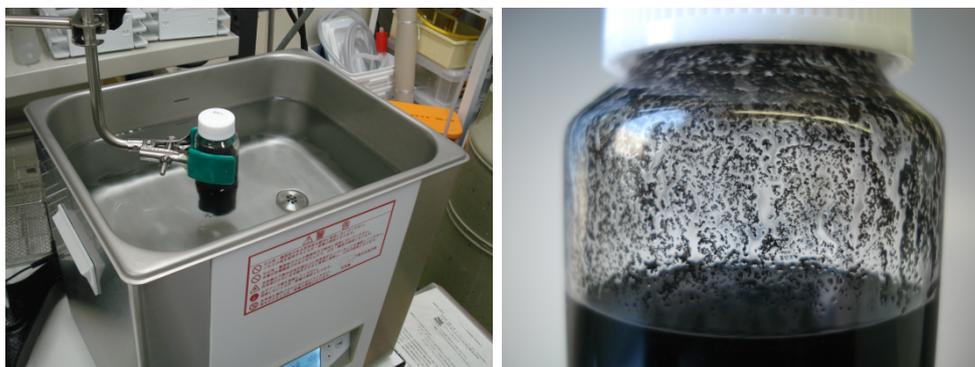
Afin d'obtenir des peapods de la meilleure qualité possible, les deux constituants de base – les nanotubes et les fullerènes – doivent être de la plus grande qualité. Nous avons donc choisi d'utiliser des fullerènes C_{60} sublimés MER 99.9% (référence catalogue MR6HP) et des fullerènes C_{70} sublimés 99+ (référence catalogue MR7HP) [92]. Les impuretés qu'ils contiennent sont principalement des traces de solvant, des fullerènes C_{60} , C_{70} et de plus grand ordre, leurs propres oxydes ainsi que des fullerènes polymérisés (dans le cas du C_{60}). Quant aux nanotubes, nous en voulons des monofeuillets (SWNT) avec une très faible dispersion en diamètres, centrée autour de 14.2 Å, et d'une grande pureté. Nous avons donc porté notre choix sur les produits de la compagnie Meijo³ les SWNT type SO [93]. Ces tubes sont synthétisés par arc électrique et ont ensuite été traités à l'acide chlorhydrique et à la soude afin d'éliminer les particules de catalyseurs métalliques. Bien que très propres et présentant une faible dispersion en diamètres, les tubes contiennent tout de même des impuretés dues aux différents traitements ainsi qu'à leur mode de fabrication : NaCl, méthanol, toluène, mais aussi graphite, carbone amorphe et particules métalliques de catalyseur, notamment.

Purification – Préparation des buckypapers

La première étape de la synthèse consiste à purifier les tubes et à en faire des papiers très fins. Pour cela, on pèse environ 100 mg de tubes que l'on place dans un flacon propre et sans poussière, donc un flacon neuf conditionné "sans contaminant" ou un flacon lavé 3 à 4 fois. On remplit alors le flacon avec environ 100 mL de méthanol : ce dernier est un excellent solvant qui va laver les tubes de toute impureté inorganique.

3. Compagnie constituée d'une seule personne, Takeshi Hashimoto, un ancien collaborateur de Sumio Iijima.

Il faut maintenant disperser les tubes dans le solvant car ils n'y sont pas solubles et restent agrégés en gros paquets. Cela se fait par sonication à 37 kHz pendant environ une heure. Tant que des petits blocs de tubes persistent (remuer le flacon et voir ce qui se colle à la paroi), la dispersion n'est pas acceptable. Néanmoins, il faut prendre garde à ne pas trop abuser de la sonication, car celle-ci entraîne à la longue la création de défauts sur les parois des tubes ainsi que leur raccourcissement.



(a)

(b)

Fig. 1.6 – (a) Sonication des tubes dans le méthanol – (b) La suspension de tubes après sonication ne doit pas présenter d'agrégats attachés sur les parois du flacon.

Une fois la sonication terminée, il faut filtrer les tubes pour en faire des papiers de tubes, ou "*buckypapers*" (BP). Ces derniers ne doivent pas être trop épais si l'on veut obtenir un bon taux de remplissage. En effet, les vapeurs de fullerène attaqueront le papier de tubes à partir de ses surfaces, et il est très dur pour les fullerènes d'atteindre le cœur du feuillet. Typiquement, nous tâchons d'obtenir des buckypapers de diamètre 9 cm et ne pesant pas plus de 30 mg. Pour cela, on prélève et filtre un tiers de la dispersion de tubes juste après la fin de la sonication. En effet, les tubes retombent très vite au fond du flacon, et par conséquent la dispersion perd son homogénéité : il faut donc bien secouer le flacon avant chaque prélèvement si on veut faire des BP de même poids.

On a préparé un dispositif de filtrage : un erlenmeyer relié à une pompe et un filtre en verre fritté posé par dessus. Sur celui-ci, on pose un filtre Micropore (type JA, taille pore 1 μm max), et on prend garde de bien vérifier la planéité du filtre avec un niveau à bulles – sans cela, le BP n'aurait pas une épaisseur homogène.

On peut maintenant mouiller le filtre au méthanol puis y vider notre dispersion, et bien rincer le flacon et le filtre au méthanol. On allume la pompe à vide, et une fois le solvant bien passé en bas, on rince abondamment à l'acétone. Ce dernier va prendre la place du méthanol dans le BP, et le tout séchera plus vite : il sera alors plus facile de séparer le BP du papier filtre. On coupe la pompe. Une fois le papier filtre avec le BP récupéré, on le sèche en le remuant doucement : il va se friper, et en tirant sur les bords du filtre avec des pinces (ou les doigts) pour l'étirer, le BP se décolle. Attention, le BP sèche en deux temps : d'abord en surface, puis en profondeur. Il faut arriver à le décoller très vite, car s'il sèche en profondeur, il colle au papier et devient cassant. On sèche maintenant le BP en le plaçant devant une lampe quelques instants, puis on met le BP ainsi purifié dans un flacon propre après l'avoir pesé pour vérifier qu'il n'est pas trop épais.⁴

4. Pour laver le sel NaCl, on pourra commencer avec la même opération en utilisant de l'eau au lieu du

△ Points importants :

- Si l'on voit des particules ou des petits blocs à la surface du BP, on peut recommencer à la partie sonication.
- La partie vérification de la planéité est très importante.
- Si le filtre employé a des pores trop grands ($> 1 \mu\text{m}$), les tubes entrent dans les pores et le BP colle au papier et il est dur à décoller (voire indécollable). Si l'on arrive à décoller le BP sans trop déformer le filtre, il est bon de le réutiliser : les pores suffisamment grands pour laisser passer des tubes sont bouchés, et le BP suivant sera plus facile à détacher.
- Il est très important que le BP ne soit pas trop épais pour obtenir ultérieurement un bon remplissage des tubes par les fullerènes.
- Il faut un filtre de type JA, ou alors vérifier que le filtre ne soit pas soluble dans les solvants utilisés.
- Si l'on fait des BP avec un si grand diamètre, c'est parce que c'est beaucoup plus facile à manipuler.

Traitement haute température sous vide secondaire

Notre premier essai de synthèse des peapods s'étant soldé par un échec (taux de remplissage d'environ 10 %), nous avons décidé de traiter les tubes à haute température sous vide secondaire dynamique, soit 600°C et 10^{-6} mbar, avant de passer à l'étape d'oxydation. Ce traitement permet d'évacuer toute impureté éventuellement présente à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes et pouvant gêner le remplissage. En effet, le traitement acido-basique de purification réalisé par Meijo pour éliminer les particules de catalyseur résulte en l'ouverture aux extrémités d'une partie des tubes, et certains peuvent contenir des impuretés. Pour cela, on fixe à la pompe le tube en quartz contenant les nanotubes et on le place dans le four. Une fois que le vide est fait on monte en une heure jusqu'à 600°C où l'on reste durant une autre heure.

Oxydation sous air des tubes

Cette opération de recuit sous air a deux buts : ouvrir les tubes qui ne le sont pas encore suite au traitement acido-basique, et oxyder les surfaces des BP pour les rendre moins lisses et y créer des points d'entrée pour les fullerènes [94]. Sous la température et grâce à l'oxygène contenu dans l'air, les nanotubes vont s'oxyder (brûler) préférentiellement à leurs défauts. La partie la plus instable se situant sur la pointe des tubes, lorsque la température augmente ce sont donc les extrémités qui vont être oxydées en premier [91].

L'oxydation des tubes se base sur une analyse thermo-gravimétrique (ATG) préalable, analyse qui consiste en une mesure de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette mesure a deux buts : d'une part, déterminer la pureté de l'échantillon de SWNT, et d'autre part, déterminer la température $T_{10\%}$ à partir de laquelle 10 % de la masse de l'échantillon a été brûlée – cette température sera la température maximale à atteindre lors du recuit sous air. Le pourcentage de masse restant à 900°C est dû aux particules métalliques. Ces dernières oxydant les fullerènes, leur proportion massique ne doit pas dépasser 10 %.

méthanol, mais ce n'est pas vraiment nécessaire.

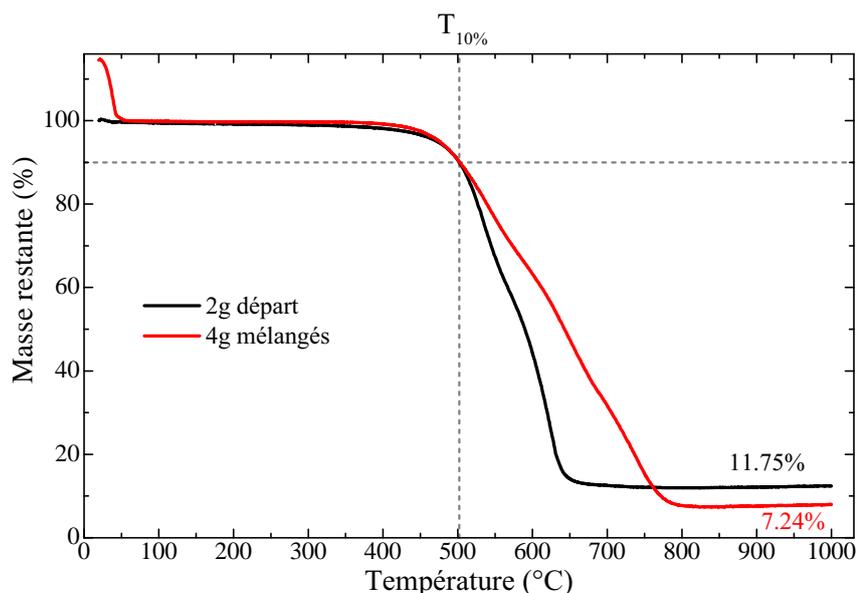


Fig. 1.7 – ATG des tubes après chauffage à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide et avant oxydation sous air. Les deux premiers grammes de tubes que nous avons reçus n'étaient pas assez purs, mais les deux seconds l'étaient, et le mélange des 4 g présente une pureté satisfaisante : 93 % de la masse de l'échantillon est carbonée. La température à atteindre pour la perte de masse de 10 % est de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en augmentant la température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ par minute. On notera la chute de masse au tout début de la courbe rouge : cela est dû à l'évaporation de l'eau adsorbée sur les BP.

Une fois $T_{10\%}$ déterminée (Fig. 1.7), nous pouvons placer les BP dans un béccher en pyrex, lui même dans un four dont on peut contrôler la montée en température. Cette dernière doit être la même que celle réalisée par l'appareil d'ATG (dans notre cas, augmentation de la température de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ par minute, de T_{amb} jusqu'à $T_{10\%} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁵). Dès que la température $T_{10\%}$ est atteinte, on ouvre le four et on en sort le béccher pour refroidir les BP (couvrir le béccher de papier aluminium pour éviter que les BP ne s'envolent), qui seront ensuite stockés dans un flacon "dust-free".

Chargement du réacteur

Une fois les tubes ouverts, nous devons charger le réacteur. Celui-ci est constitué de deux compartiments, un grand et un petit, destinés à recevoir respectivement les tubes et les fullerènes (Fig. 1.8). Lorsque l'on chauffe à la température de vaporisation des fullerènes, seuls ceux-ci entreront dans le compartiment des tubes : le carbone amorphe et les fullerènes polymérisés – dans le cas du C_{60} – resteront dans leur compartiment et ne pollueront pas les peapods. Notons que – et nous en avons fait la malheureuse expérience – le pyrex devient malléable autour de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui cause l'effondrement du réacteur puisque le vide y est fait : dans la mesure du possible, on préférera l'utilisation de réacteurs en quartz plutôt qu'en pyrex.

Les tubes sont à charger en premier : il faut découper les BP en bandes et les enrouler sur elles même pour qu'elles passent le goulot, puis les guider jusqu'au fond. Il ne faut pas trop charger le réacteur : on doit éviter autant que possible qu'une surface de BP soit en contact

5. Attention, lors de l'étape précédente, nous chauffions à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide : dans ces conditions, les tubes peuvent en effet résister à des températures supérieures à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sans brûler.

avec la paroi de celui-ci, ou que deux BP soient collés l'un à l'autre par une grande surface. En effet, les fullerènes doivent pouvoir attaquer les papiers des deux côtés pour avoir le meilleur rendement possible.

Il faut maintenant déterminer la masse de fullerènes à introduire. Avec M_C la masse d'un atome de carbone, $x = 60$ ou 70 selon le fullerène voulu, L_{tot} la longueur totale de tube correspondant à la masse m_{tubes} introduite dans le réacteur, $\sigma \simeq 0.37 \text{ \AA}^{-2}$ la densité atomique surfacique d'un tube de rayon r_t , et L la distance inter-fullerènes, on a pour un remplissage total :

$$\left. \begin{aligned} m_{tubes} &= 2\pi r_t \sigma M_C L_{tot} \\ m_{C_x} &= x M_C L_{tot} / L \end{aligned} \right\} m_{C_x} = \frac{x}{2\pi r_t \sigma L} m_{tubes} \simeq 40\% m_{tubes}$$

Cependant, la poudre de fullerènes introduite n'est pas pure : elle contient aussi du carbone amorphe, des polymères (pour le C_{60}), des oxydes et des solvants. Nous devons en outre considérer le fait que certains fullerènes vont s'adsorber à la surface des tubes au lieu d'y entrer. De plus, les tubes contiennent environ 7% en masse de particules métalliques qui vont oxyder les fullerènes. Pour être sûr d'introduire une masse de fullerène en excès, il faut donc introduire au minimum une masse correspondant à 50% de la masse des tubes. En outre, la poudre de fullerènes doit être assez fine car les gros monocristaux s'évaporent plus difficilement.

Évaporation des solvants – Scellage du réacteur sous vide secondaire

Comme dit précédemment, les fullerènes contiennent des traces de solvants. Les BP de tubes en contiennent aussi, ainsi que de l'eau provenant de l'atmosphère.⁶ Avant de finaliser la synthèse, nous devons éliminer ces impuretés.

Après avoir réalisé un bon vide secondaire, on chauffe alternativement les fullerènes et les tubes à la flamme : les solvants des fullerènes s'évaporent et certains se déposent sur les tubes. On chauffe alors les tubes, et on répète ces passages jusqu'à ce que le manomètre n'indique plus de dégazage.

À ce moment là, on peut chauffer la partie entre les fullerènes et la pompe, puis s'attarder sur les fullerènes jusqu'à ce qu'ils s'évaporent. Le gaz de fullerènes ira alors préférentiellement se déposer sur les parties froides au lieu de partir dans la pompe, *i.e.* la paroi du réacteur contenant les tubes. Cette dernière devient alors brune dans le cas de fullerènes C_{60} , et violette dans le cas de C_{70} . Cette première évaporation permet de casser la gangue de polymères entourant les fullerènes C_{60} ,⁷ et de vaporiser une première fois les gros monocristaux, ce qui rend plus aisée l'évaporation ultérieure des fullerènes dans le four.

Une fois réalisées l'évaporation de l'eau et des solvants puis celle des fullerènes, il faut sceller le réacteur. Lorsque le vide est à nouveau bon (10^{-6} mbar), on scelle au niveau du rétrécissement du tube du réacteur (Fig. 1.8). Pour cela, on chauffe à la flamme par passages rapides sur toute la circonférence du tube. Une fois que l'on voit que le réacteur est scellé, on peut commencer à tirer doucement dessus pour le détacher du tube.

6. L'eau dans les BP s'évapore à 50°C comme on le voit sur l'ATG, Fig. 1.7.

7. Les fullerènes C_{60} polymérisent en surface à la lumière.

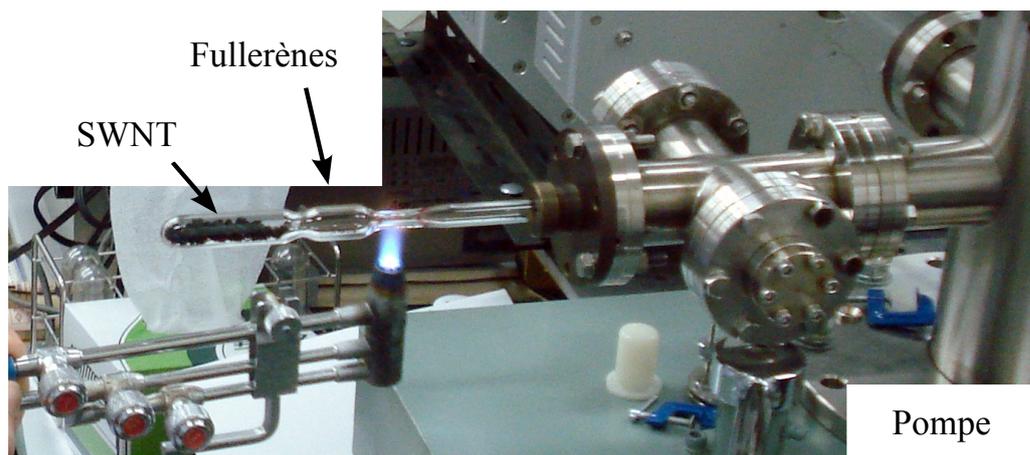


Fig. 1.8 – Le travail du verre lors du scellage. Le réacteur à deux compartiments est connecté à la pompe à diffusion, et on chauffe à la flamme la partie de tube entre le réacteur et la pompe pour sceller le réacteur.

⚠ Points importants :

- La chambre est sous vide secondaire, *i.e.* sous pompe à diffusion. Il ne faut pas briser le verre ou faire des trous dans le tube, car si une fuite apparaît, une grande quantité d'air entre d'un coup. Il faut se souvenir que la chambre est sous vide, et que par conséquent une forte pression s'exerce sur elle. Il faut donc bien répartir la chaleur sur tout le pourtour, et ne pas avoir une flamme trop fine (pas trop d'oxygène au centre de la flamme sauf à la fin pour séparer les deux bouts). Aussi, il faut faire très attention au début du chauffage à ne pas chauffer trop vite, le quartz (ou le pyrex) risquant de claquer.
- Un très bon vide est nécessaire : l'oxygène oxyderait à la fois les fullerènes et les tubes lors du traitement à haute température subséquent, et les gaz gênent de manière générale la progression des fullerènes vers les tubes.
- Lorsque les fullerènes s'évaporent, ils se mettent à "danser"⁸ : s'arrêter tout de suite de chauffer pour éviter qu'ils ne partent dans la pompe.
- Avant de sceller, repousser un peu le film de fullerènes vers les tubes : lorsque l'on fond le verre, la température est élevée et risque d'amorphiser les fullerènes. Pour cela, on chauffe progressivement de la pompe vers les tubes, et le film de fullerènes avancera dans le compartiment des tubes.

Remplissage des tubes – Recuit

Une fois le réacteur scellé, nous pouvons passer au remplissage des tubes. Pour cela, on place le réacteur dans un four programmé pour maintenir une chaleur de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 jours, pour ensuite monter à $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 jours encore – les fullerènes se subliment à $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pression atmosphérique, mais la pression dans le réacteur est d'environ 10^{-6} mbar à température ambiante et de telles températures sont suffisantes pour vaporiser le film de fullerènes. Durant le recuit, il faut tourner de temps en temps les réacteurs de manière à éviter que les BP ne restent

8. Puisque les fullerènes se subliment sans passer par l'état liquide, on ne peut pas à proprement parler de caléfaction puisque celle-ci implique qu'un liquide lévite au dessus de sa vapeur – mais le phénomène qui arrive ici est similaire.

trop en contact avec les parois. On peut éventuellement monter jusqu'à $\sim 600\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ si l'on veut raccourcir le temps de réaction. Cependant, à ces températures il y a une compétition entre la pression des fullerènes et le fait que les extrémités des tubes tendent à se refermer [94] – sans compter que le pyrex y devient malléable. Comme nous ne disposions pas de réacteurs en quartz, nous avons utilisé une température de $520\text{ }^\circ\text{C}$ au maximum. Notons qu'en réalité, la calibration du four est telle que la température de $520\text{ }^\circ\text{C}$ n'est atteinte qu'en son centre. Sur les bords du four la température est plus élevée, comme en ont témoigné nos réacteurs en partie effondrés – le four était rempli de 8 réacteurs lors de la synthèse en masse et la moitié en touchait les parois. Pendant tout le recuit, nous avons donc changé chaque réacteur de place régulièrement, de façon à ce que chacun ait un passage dans la zone la plus chaude du four – où la température avoisinait donc les $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Lavage des peapods

Il reste maintenant à éliminer les fullerènes qui se sont déposés dans les buckypapers sans entrer à l'intérieur des tubes. On commence par récupérer les tubes en ouvrant entre les deux compartiments au moyen d'une lime à diamants. L'air entre alors en masse et fait voler de la poudre sur les papiers de tubes, ce qui risque de faire voler des tubes hors de l'ampoule : on l'ouvre à l'intérieur d'un sachet plastique propre en utilisant un chiffon pour se protéger les mains. Comme de la poudre (carbone amorphe, fullerènes...) s'est déposée sur les papiers, on les trempe dans du toluène pour les laver, puis on les dépose dans un autre flacon de toluène (qui prend une couleur rouille au contact des C_{60} , violette à celui des C_{70}). On sonique alors la solution une dizaine de minutes, puis on la filtre en lavant au toluène. Une fois le solvant passé, on récupère le filtre qu'on place directement dans une autre solution de toluène, avant que le BP n'ait eu le temps de sécher – il soniquera plus facilement comme cela. On sonique à nouveau 10 minutes cette solution, puis on refait la même chose en lavant cette fois au méthanol pour évacuer tout le toluène, et on place le filtre et le BP dans une solution de méthanol,⁹ que l'on sonique encore 10 min. On peut maintenant faire un BP méthanol/acétone comme au début des opérations, que l'on sèche et place à l'abri. Une fois toutes les ampoules ouvertes, on mélange tous les BP obtenus dans un grand bidon rempli de méthanol : les BP qu'on en tirera auront des caractéristiques homogènes.

Une fois les BP prêts, il ne reste qu'à évaporer les solvants et les éventuels fullerènes restant en chauffant à $400\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide secondaire – il ne faut pas chercher des températures plus élevées pour éviter de transformer les solvants en suie.

On peut maintenant les peser et calculer le taux de remplissage attendu aux vues des masses introduites – vérifier qu'il y a au moins un gain de masse. Cette pesée n'est faite qu'à titre indicatif, une caractérisation par spectroscopie Raman est nécessaire, que suivra une étude quantitative par diffraction qui permettra une détermination plus précise du taux de remplissage [48].

9. Avant de passer au méthanol, on lave au toluène tant que le filtrat reste coloré, signe de la présence de fullerènes.

1.4 Caractérisation par spectroscopie Raman

Une façon rapide de voir si des fullerènes sont présents dans les échantillons après lavage est de prendre le spectre Raman des supposés peapods que nous venons d'obtenir.¹⁰ Une étude ultérieure par diffraction ou par microscopie électronique nous convaincra que les fullerènes sont effectivement présents à l'intérieur des tubes.

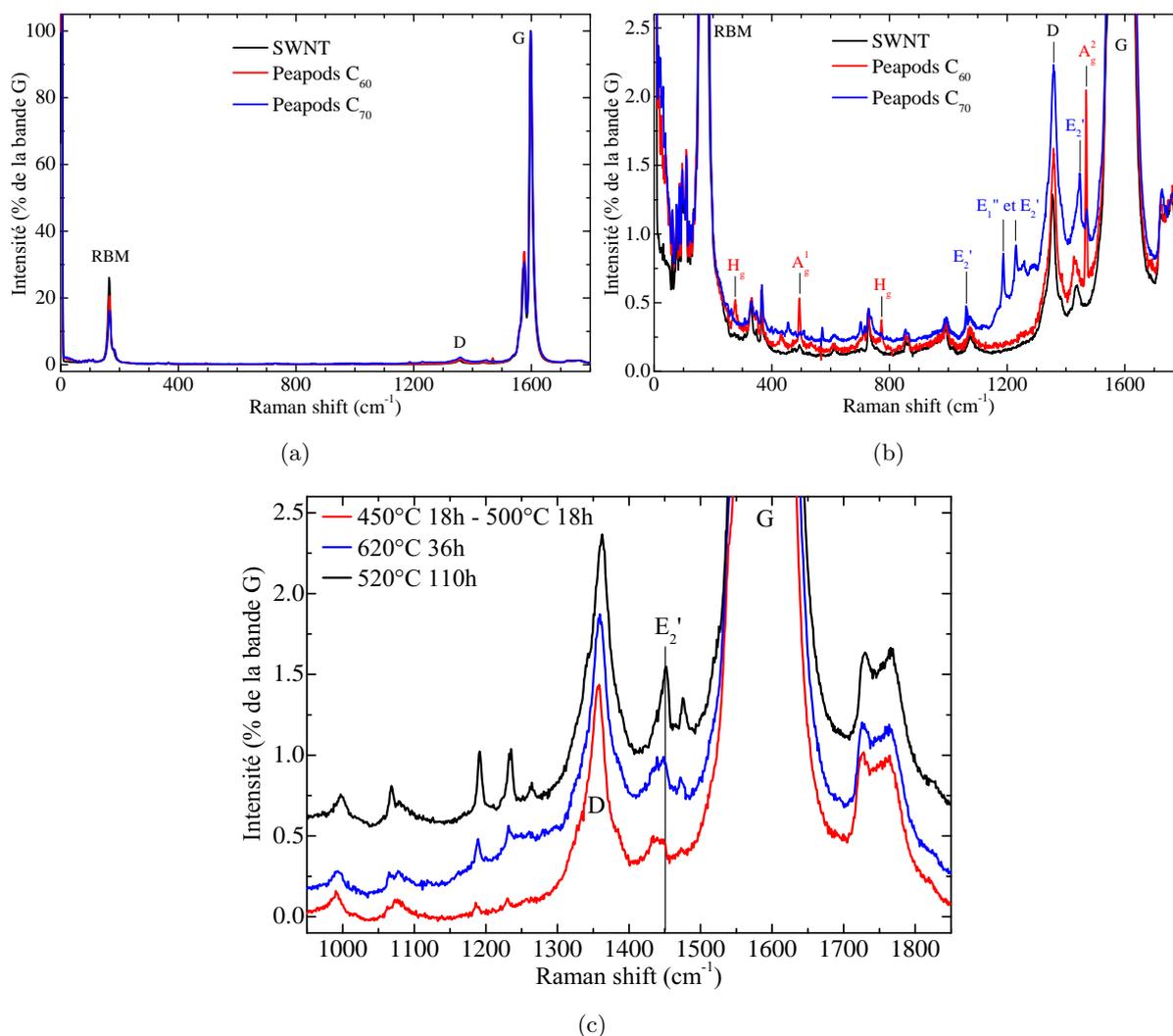


Fig. 1.9 – (a et b) Spectres Raman de nos échantillons de SWNT, peapods C_{60} et peapods C_{70} , normalisés de façon à ce que le pic le plus intense de la bande G aie une intensité de 100. La longueur d'onde du laser utilisé était de 487.986 nm. Certains des pics les plus importants sont attribués. – (c) Spectres Raman de peapods C_{70} pour différents recuits sous vide. Les spectres sont normalisés à la bande G et décalés pour une meilleure lisibilité.

La comparaison des spectres de nos échantillons de SWNT, peapods C_{60} et peapods C_{70} est présentée sur les Fig. 1.9(a) et (b). On peut noter la présence de nombreux pics supplémentaires dans le cas des peapods, pics aisément attribuables aux vibrations intramoléculaires des C_{60} ou des C_{70} [52, 60, 95, 96].

¹⁰. Attention, sous le faisceau, les C_{60} polymérisent (pas les C_{70}). On perd donc l'intensité due aux C_{60} non polymérisés à mesure que le temps passe, et il ne faut donc pas compter les spectres trop longtemps.

La première synthèse que nous avons tentée fut celle des peapods C₇₀, et elle se solda par un échec (10 % de remplissage environ, d'après l'intensité du pic E₂'). Nous avons alors dû recommencer toutes les étapes, à partir des mêmes tubes. Or, tous ces traitements "abîment" les tubes en créant des défauts à leur surface. Nous pouvons visualiser cela sur la Fig. 1.9(b), en comparant les intensités des bandes D (caractéristique des défauts à la surface des tubes) des trois échantillons : malgré un fond légèrement plus haut, on pourra noter que les peapods contiennent plus de défauts que les tubes vides, et les peapods C₇₀ plus que les peapods C₆₀ (les spectres sont normalisés au pic le plus intense de la bande G, caractéristique des modes tangentiels des tubes).

Une estimation du taux de remplissage peut être faite en considérant les rapports d'intensités de certains pics caractéristiques des fullerènes par rapport au pic le plus intense de la bande G, comme le pic du mode A_g² à 1468 cm⁻¹ pour les C₆₀, ou celui du mode E₂' à 1450 cm⁻¹ pour les C₇₀. Dans le cas de peapods C₇₀, H. Kataura évalue à 5.5 % ce rapport d'intensité pour un taux de remplissage avoisinant les 100 % (vérifié *a posteriori* par comparaison de simulations et de mesures de diffraction des rayons X [48]), taux que nous atteignons pour un recuit sous vide de 4 jours à 450 °C suivi de 4 jours à 520 °C (Fig. 1.9(b)). Dans le cas des peapods C₆₀, un taux de remplissage maximal est estimé pour un ratio $I(A_g^2)/I(G)$ d'environ 15 %.

Enfin, avec ces considérations nous pouvons ajuster les conditions expérimentales afin d'obtenir le meilleur remplissage possible. La Fig. 1.9(c) montre des spectres Raman d'échantillons test de peapods C₇₀ pour lesquels les conditions de recuit ont été différentes. On peut voir que le taux de remplissage dépend réellement des conditions du recuit. Dans le cas du recuit sur 110 h par exemple, le rapport $I(E_2')/I(G)$ est de 4.4 %, ce qui donne un taux de remplissage estimé à 80 %. La comparaison des deux recuits de 36 h est intéressante : dans les deux cas des températures différentes ont été utilisées, et nous voyons que le taux de remplissage des tubes est plus élevé dans le cas du recuit à la température la plus élevée (620 °C). Il est donc bien plus intéressant de chauffer à des températures de l'ordre de 600 °C, car cela permet de gagner beaucoup de temps sur le recuit. Cependant, ce n'est pas ce que nous avons fait lors de la production en masse, où le recuit était de 4 jours à 450 °C suivi de 4 jours à 520 °C. La raison en est très simple : nous ne disposions pas de réacteur en quartz et n'en avions qu'en pyrex. Nous avons donc réalisé des recuits à plus basse température pendant plus longtemps, et le taux de remplissage estimé avoisine tout de même les 100 %.

1.5 Polymérisation des chaînes de C₆₀

Il est possible de polymériser les chaînes de C₆₀ dans les peapods en leur appliquant un traitement haute pression-haute température (HPHT) [23, 97–101].

La polymérisation des peapods fut réalisée par nos collaborateurs Viatcheslav Agafonov¹¹ et Valery Davydov¹². Les échantillons sont comprimés sous la forme de pastilles de diamètre 12 mm et de 6 mm de hauteur, puis insérés dans un élément chauffant en graphite, lui-même placé dans la cellule haute pression. La presse utilisée est une presse de type "torique" [102]. La polymérisation des peapods est réalisée en comprimant les échantillons jusqu'à une pression de 2.5 GPa à température ambiante, puis en chauffant l'échantillon à 280 ± 2 °C pendant 30

11. Laboratoire d'Électrodynamique des Matériaux Avancés, Tours.

12. Institute of High Pressure Physics of the RAS, Troitsk.

minutes. Puis le chauffage est coupé pour tremper les peapods dans leur état polymérisé (état métastable), et la pression est abaissée [101].

Toujours dans un soucis de limiter les impuretés hydrogénées, le milieu transmetteur de pression employé était du nitrure de bore. De plus, ce dernier est facile à séparer de l'échantillon une fois la synthèse terminée, il suffit de le racler au scalpel.

Ce procédé HPHT résulte en des réactions de cycloaddition $[2 + 2]$ le long des chaînes de C_{60} : les double liaisons séparant deux hexagones appartenant à deux C_{60} voisins se font face et forment un pont à deux liaisons covalentes C–C entre les cages (qui se déforment légèrement).

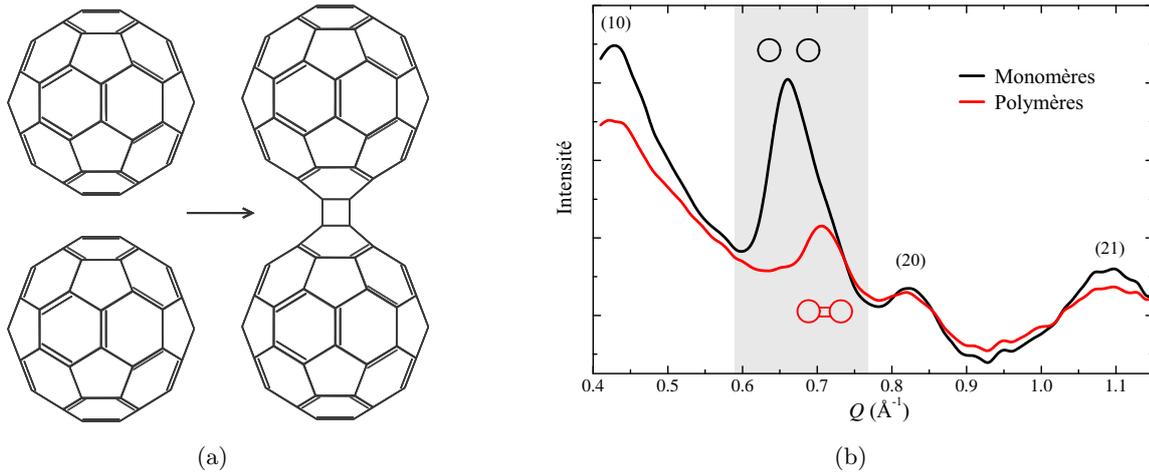


Fig. 1.10 – (a) Visualisation d’une cycloaddition $[2 + 2]$ entre deux C_{60} voisins : les double liaisons séparant deux hexagones se font face et tournent de 90° pour lier les deux C_{60} , ce qui distord légèrement les sphères – (b) Diagrammes de diffraction d’un buckypaper de peapods C_{60} monomère et C_{60} polymère, mesurés sur IN5 et normalisés à la masse de C_{60} dans les échantillons. Le pic de périodicité des fullerènes est grisé : celui des polymères est décalé vers les grands vecteurs de transfert, donc les petites distances ($L_{mono} \simeq 9.9 \text{ \AA}$ et $L_{poly} \simeq 9.2 \text{ \AA}$ à température ambiante).

En polymérisant, on passe d’une interaction inter- C_{60} de type van der Waals à deux liaisons covalentes : cela résulte en un rapprochement des molécules, de l’ordre de 0.7 \AA . Nous discuterons de la diffraction des peapods dans le chapitre suivant, mais, si l’on accepte que le pic dans la zone grisée de la Fig. 1.10(b) correspond à la périodicité des chaînes de fullerènes, nous voyons que ce pic est décalé vers les plus grands Q dans le cas des polymères. Cela correspond en effet à un raccourcissement de la distance inter- C_{60} ($Q = 2\pi/L$), ce qui confirme le fait que nos échantillons sont bien polymérisés.

Ces peapods polymérisés présentent deux intérêts notables pour notre étude : la présence de liaisons covalentes entre les C_{60} empêche leur rotation complète, et on élimine ainsi deux degrés de liberté de rotation. De plus, en changeant le type d’interaction inter- C_{60} de van der Waals à covalent, la vitesse du son au sein de la chaîne est grandement modifiée. Ces deux faits nous seront grandement utiles par la suite afin de comprendre l’évolution de la dynamique au sein de la chaîne de monomères, comme nous le verrons dans les chapitres 4 et 6.

1.6 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons vu le vocabulaire permettant la description des nanotubes de carbone, puis nous avons décrit les trois principales voies de synthèse de ces tubes :

- L'arc électrique
- Le dépôt catalytique sous phase vapeur
- L'ablation laser

Nous avons ensuite décrit de manière détaillée la synthèse des peapods C_{60} et C_{70} à partir de nanotubes et de fullerènes de bonne qualité. À la fin de ces synthèses, nous disposons d'échantillons sous la forme de buckypapers :

- 1.8 g de peapods C_{60} dont la moitié ont été polymérisés en août 2011
- 1.7 g de peapods C_{70}
- 370 mg de SWNT ouverts et vides

Tous ces échantillons sont de "qualité neutrons", *i.e.* dans tous le processus de synthèse, nous avons pris grand soin de ne pas introduire d'impureté hydrogénée. Les buckypapers de peapods ont ensuite été compressés sous la forme de pastilles, ce qui permet d'augmenter la densité des échantillons.

2

Diffraction par les peapods : modélisation

Sommaire :

2.1	Introduction	38
2.2	La diffraction des rayons X et des neutrons	39
2.2.1	Généralités	39
2.2.2	Description des instruments et du traitement des données	40
2.2.2.1	Diffractionmètres	40
2.2.2.2	Traitement des données	43
2.3	Détermination de la structure des peapods	44
2.3.1	Diffraction par une poudre de peapods	44
2.3.1.1	Résultats expérimentaux	44
2.3.1.2	Modélisation	45
2.3.1.2.a	Facteur de forme d'un tube de taille L	45
2.3.1.2.b	Facteur de forme d'un fullerène	46
2.3.1.2.c	Diffraction par un faisceau de peapods	47
2.3.2	Diffraction par un papier de peapods	49
2.3.2.1	Résultats expérimentaux	49
2.3.2.2	Modélisation	51
2.3.2.3	Discussion sur la largeur de la distribution hors plan	54
2.3.3	Structure des chaînes – De l'espace réel à l'espace réciproque	56
2.3.3.1	Facteur de structure d'une chaîne paracrystalline	56
2.3.3.2	Intensité diffusée par une poudre de chaînes paracrystallines	59
2.3.3.3	Application au cas gaussien	59
2.3.4	Discussion sur la détermination de la structure des chaînes	59
2.4	Résumé	61

2.1 Introduction

Si les différentes techniques de microscopies (électronique, force atomique, effet tunnel) sont des méthodes privilégiées dès lors qu'il s'agit d'observer un objet nanométrique dans l'espace réel, elles n'ont cependant pas de valeur statistique et ne permettent pas de caractériser la structure moyenne de l'ensemble de l'échantillon observé. Une telle caractérisation est généralement réalisée par le biais de techniques de diffraction (électronique, rayons X, neutrons), nécessairement couplées à des modélisations numériques, ces dernières permettant d'extraire des mesures les grandeurs caractéristiques de l'échantillon.

Notons néanmoins que dans le cas particulier des peapods, comme certains de leurs modes de vibrations sont étroitement liés à leurs caractéristiques structurales [103–106], la spectroscopie Raman est aussi souvent employée à des fins de caractérisation de structure : on pensera notamment à la position du mode RBM, mode de respiration radiale des tubes dont la fréquence est directement liée au diamètre d_t des tubes excités par la relation $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$, les paramètres A et B variant selon que les SWNT sont isolés ou en faisceaux [104, 107]. Cette sensibilité du mode RBM à la structure des tubes a par exemple permis de comprendre comment les tubes des peapods s'effondraient sous la pression [24]. Cependant, la spectroscopie Raman ne donne pas accès à toutes les caractéristiques structurales, et c'est bien par le biais de la diffraction que la structure globale des échantillons est accessible, surtout si l'on peut disposer d'échantillons organisés sous forme de faisceaux. Un gros effort de recherche a d'ailleurs déjà été réalisé de ce côté, puisque la modélisation de la structure des peapods fit notamment partie des thèses de Julien Cambedouzou [70], Vincent Pichot [108] et Matthieu Chorro [109], et plusieurs articles détaillent les calculs de ces simulations [48, 110].

Malgré la grande quantité d'études sur la structure des peapods, certaines choses restaient à faire dans ce domaine, comme la détermination de la diffraction par un échantillon anisotrope, *i.e.* un buckypaper : si la diffraction par un plan parfait de peapods était comprise [100, 111–113], ce modèle ne permettait pas de rendre compte des diagrammes de diffraction expérimentaux par des buckypapers ou des pastilles de peapods. En effet, dans ce type d'échantillon les tubes sont majoritairement orientés selon un même plan, mais cette orientation n'est pas parfaite et les intensités relatives des pics en sont affectées.

En outre, jusqu'à présent, tous les modèles de structure des peapods employés pour en simuler les diffractogrammes tenaient compte d'une parfaite cristallinité et d'une parfaite indépendance des chaînes de fullerènes, considérées comme infinies [48, 110]. Or, un cristal parfait infini de dimension 1 n'est pas stable à température non nulle, et son comportement doit être celui d'un liquide à température ambiante [39, 40].

De plus, les modèles à réseau fixe ne peuvent pas rendre compte d'une évolution structurale au sein des chaînes, comme par exemple leur liquéfaction progressive à haute température, qui a notamment été prédite par L. Girifalco et M. Hodak avec des modèles statistiques [33, 36, 41]; ou alors leur contraction à basse température du fait du gel des rotations, comme prédit par B. Verberck et K. Michel [39, 40].

Enfin, d'abord C. Carraro [31, 34] puis M. Calbi *et al.* [38] avancèrent qu'un ordre à trois dimensions devait s'instaurer à "basse" température (110 K pour Carraro, 500 K pour Calbi). Cet ordre serait dû au fait que les fullerènes appartenant à des tubes voisins commenceraient à

ressentir leur attraction réciproque, et ce malgré la faiblesse de l'interaction – l'interaction transverse ne représentant qu'environ 1 % de l'interaction longitudinale. Cette transition n'a jamais été étudiée expérimentalement, et aucune modélisation de la diffraction n'a été proposée pour rendre compte de cette organisation à trois dimensions.

Ainsi, ce chapitre est consacré à la description des outils expérimentaux et théoriques qui nous permettront de déterminer la structure des échantillons de peapods. Il est divisé en deux parties distinctes :

- D'abord, nous présenterons quelques généralités sur la diffraction des rayons X et des neutrons. Il n'est en aucun cas question de détailler toute la théorie de la diffraction, mais plutôt de donner à l'expérimentateur peu familier de ces techniques les notions nécessaires à la compréhension de la suite. Le lecteur voulant approfondir ses connaissances dans ce domaine pourra se reporter aux références [114–116]. Après ces généralités, nous décrirons les différents instruments utilisés pendant cette thèse ainsi que la manière de traiter les données qu'ils fournissent.

- Ensuite, nous présenterons certains résultats expérimentaux de diffraction par une poudre et par un papier de peapods, et nous décrirons comment simuler ces diagrammes de diffraction par des modèles théoriques. En particulier, nous tâcherons d'aller plus loin que le modèle standard du réseau cristallin 1D, et tiendrons compte des prédictions théoriques variées concernant les évolutions structurales au sein des chaînes de fullerènes.

2.2 La diffraction des rayons X et des neutrons

2.2.1 Généralités

La théorie de la diffraction des rayons X et des neutrons est décrite en détail dans un grand nombre d'ouvrages [114–116], et nous allons simplement ici donner au lecteur quelques notions de base pour comprendre le détail des calculs présentés au § 2.3.

Quelle que soit la nature du rayonnement arrivant sur l'échantillon avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_i , l'amplitude de l'onde diffractée selon \mathbf{k}_f est donnée par :

$$A(\mathbf{Q}) \propto f(Q) \iiint_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \sigma(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

où $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ est le vecteur de transfert, \mathbf{r} est un vecteur de l'espace réel et V le volume de l'échantillon. Le facteur de diffusion atomique $f(Q)$ est caractéristique de l'élément diffuseur et dépend du type de rayonnement utilisé pour sonder l'échantillon. En particulier, pour les neutrons $f(Q) = b_{coh}$ est une constante (égale à la longueur de diffusion *cohérente*), tandis que pour les rayons X cette fonction vaut¹ $f(Q) = c + \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i Q^2/16\pi^2}$ où les valeurs c , a_i et b_i sont tabulées dans les tables cristallographiques. Enfin, la fonction $\sigma(\mathbf{r})$ représente la densité de diffuseurs, *i.e.* d'atomes, par unité de volume.

1. En réalité, l'expression de $f(Q)$ est, dans l'hypothèse d'une diffusion de Thomson et pour un atome de symétrie sphérique contenant Z électrons indépendants : $f(Q) = 4\pi \sum_{i=1}^Z \int_0^\infty dr \rho_i(r) J_0(Qr) r^2$, où $\rho_i(r)$ est la densité de l'électron i et J_0 est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0. Cette fonction peut être interpolée par l'expression donnée dans le texte, et en particulier $f(0) = Z$.

L'intensité diffractée² est alors proportionnelle au carré de l'amplitude donnée en (2.1), soit :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto |f(\mathbf{Q})|^2 \iiint_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

où $G(\mathbf{r})$ est la fonction de corrélation spatiale du système étudié, *i.e.* la probabilité de trouver deux centres diffuseurs séparés d'un vecteur \mathbf{r} :

$$G(\mathbf{r}) = \iiint_{V'} d^3\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r}') \sigma(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Par conséquent, l'intensité diffusée n'est autre que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale de l'échantillon – au facteur $|f(\mathbf{Q})|^2$ près. Dans le cas d'une expérience de diffraction sur poudre, l'équation (2.2) doit être moyennée sur toutes les directions de l'espace direct, *i.e.* sur toutes les orientations relatives de \mathbf{r} par rapport à \mathbf{Q} – ce qui revient à effectuer cette moyenne sur toutes les orientations de \mathbf{Q} à \mathbf{r} fixé. On obtient alors une intensité diffusée ne dépendant que du module du vecteur de transfert Q :

$$I(Q) \propto \frac{1}{4\pi Q^2} \iint d^2\mathbf{Q} I_0(\mathbf{Q}) \quad (2.4)$$

L'expression (2.1) révèle une des principales différences entre la diffraction des rayons X et celle des neutrons : alors que la fonction de diffusion atomique $f(Q)$ s'annule aux grands Q pour les rayons X, elle reste constante pour les neutrons. De plus, l'amplitude diffractée sera proportionnelle au numéro atomique Z pour les rayons X, tandis que pour les neutrons il n'y a pas de corrélation entre la taille du diffuseur et sa section efficace de diffusion cohérente – qui varie d'un isotope à l'autre. Ainsi, ces deux techniques sont souvent complémentaires car elles permettent d'obtenir des contrastes différents dans le cas d'échantillons poly-atomiques. En outre, comme les neutrons interagissent peu avec la matière, leur profondeur de pénétration est beaucoup plus importante que celle des rayons X, ce qui permet aux neutrons de sonder la totalité d'un échantillon massif. Enfin, notons que les neutrons sont beaucoup plus sensibles aux moments magnétiques que les rayons X et permettent donc une détermination de la structure magnétique de l'échantillon.

Dans la section 2.3, nous verrons comment calculer l'intensité diffusée (eq. (2.4)) par divers échantillons de peapods, et comment en déduire les paramètres structuraux qui les caractérisent. Mais avant cela, nous allons voir comment sont constitués les différents diffractomètres que nous avons utilisés et comment traiter les données qu'ils permettent d'obtenir.

2.2.2 Description des instruments et du traitement des données

2.2.2.1 Diffractomètres

Tous les diffractomètres que nous avons utilisés sont des appareils adaptés aux expériences dites "de poudre", bien que certains de nos échantillons ne soient pas des poudres à proprement parler. La figure 2.1 schématise un diffractomètre type, qu'il soit monté sur une source synchrotron ou une source neutrons. De plus amples informations spécifiques à chaque instrument sont

2. Dans le cas d'un cristal périodique infini. Pour la diffraction par des objets finis, se référer au chapitre 12 du cours de Sylvain Ravy [117].

disponibles sur leurs sites web respectifs : nous avons utilisé DIFFABS [118] et ID11 [119] aux synchrotrons SOLEIL et ESRF, le diffractomètre à neutrons froids D16 [120] à l'ILL, ainsi que les diffractomètres à anode tournante disponibles dans le groupe RIX au LPS, avec détection plane par un film photosensible (CATAXLISM) ou par une caméra CCD (MAR).

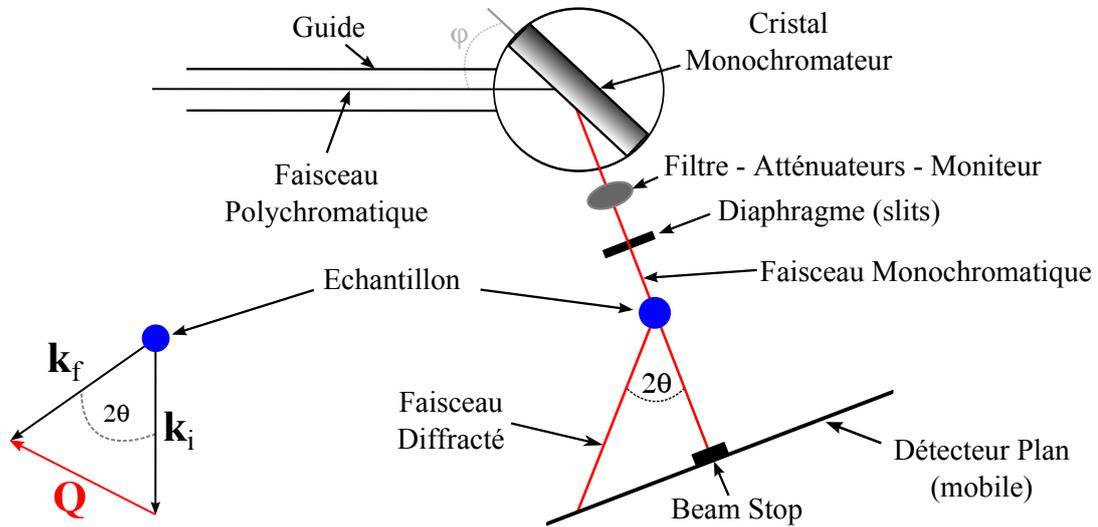


Fig. 2.1 – Représentation schématique d'un diffractomètre de poudre à détecteur 2D, valable pour les instruments montés sur une source synchrotron comme pour une source neutron – En bas à gauche : représentation du transfert de moment lors du processus de diffusion élastique $Q = k_f - k_i$.

De manière générale, un diffractomètre est composé de trois blocs :

- *L'ensemble monochromateur* : il est composé d'un monocristal et d'un filtre. Le monocristal sélectionne une longueur d'onde λ parmi celles disponibles dans le faisceau polychromatique. La longueur d'onde voulue est définie par le choix de l'angle φ que fait le monochromateur avec le faisceau polychromatique (Fig. 2.1), la correspondance étant donnée par la loi de Bragg, $n\lambda = 2d \sin \varphi$, d étant la distance inter-réticulaire du monochromateur. Le filtre permet quant à lui d'éliminer la première harmonique de la longueur d'onde fondamentale, $\lambda/2$: c'est un second monochromateur sur les lignes X et un filtre en béryllium sur D16. Le monochromateur est généralement courbe, afin de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Enfin, ces instruments disposent aussi d'un moniteur, qui permet de compter le nombre de neutrons ou de photons qui ont frappé l'échantillon.
- *L'environnement échantillon* : il est composé d'une enceinte étanche, sous vide ou atmosphère inerte, et dépend des conditions expérimentales voulues. Sur D16, nous avons utilisé un cryostat orange standard de l'ILL, qui nous a permis d'atteindre une température de 1.8 K. Sur ID11, nous avons travaillé avec un four Linkam à fenêtres en quartz, permettant d'atteindre des températures entre 300 K et 1 500 K sous atmosphère contrôlée, les échantillons étant placés dans des capillaires en quartz. Sur DIFFABS, nous avons chauffé nos échantillons dans un four Búehler à fenêtres en béryllium, permettant aussi d'atteindre des températures entre 300 K et 1 500 K sous atmosphère contrôlée, l'échantillon étant tenu au bout d'une tige en céramique.

- *L'ensemble détecteur* : le détecteur employé diffère selon l'instrument – et le rayonnement. Dans tous les cas, nous avons utilisé des détecteurs 2D montés sur des moteurs afin de pouvoir les placer dans la zone d'intérêt. Sur ID11 et sur D16, les détecteurs étaient plans : perpendiculaire au faisceau sur ID11 (comme sur la Fig. 2.1), placé dans la zone d'intérêt sur D16. Sur DIFFABS nous avons employé un détecteur XPAD, permettant des temps d'acquisition plus courts avec un bruit de fond électronique nul, mais avec une géométrie plus compliquée (tuiles inclinées).

Nous avons de plus utilisé les diffractomètres disponibles au Laboratoire de Physique des Solides dans le groupe RIX. La différence majeure entre les montages de laboratoire et ceux sur synchrotron provient de la façon dont sont produits les rayons X. En effet, le rayonnement synchrotron est émis lors de la déviation des électrons de l'anneau par un aimant de courbure (DIFFABS) ou un onduleur (ID11). Sur un montage de laboratoire, les rayons X sont émis par l'irradiation d'une anode³ (généralement en cuivre ou en molybdène) par un faisceau d'électrons rapides. Certains atomes de l'anode s'ionisent alors en expulsant un électron des couches électroniques profondes. Ces derniers sont remplacés par des électrons des couches supérieures qui émettent un photon X en se désexcitant – c'est le phénomène de fluorescence. Ainsi, le faisceau de rayons X émis est polychromatique mais possède plusieurs pics intenses correspondant aux transitions électroniques dont la longueur d'onde dépend du matériau employé pour l'anode.⁴ Ici encore, on choisit la longueur d'onde voulue au moyen d'un monochromateur focalisant (*e.g.* cristal de graphite ou miroirs multicouches W/Si).

Toutes les conditions expérimentales que nous avons employées sur les diffractomètres en grand instrument sont résumées dans le tableau 2.1.

Instrument (Site)	DIFFABS (SOLEIL)	ID11 (ESRF)	D16 (ILL)	CATAXLISM et MAR (LPS)
λ	1.409 Å	0.344 Å	4.755 Å	1.5418 Å
Résolution (G,L) ^a	10^{-2} Å ⁻¹ (L)	10^{-2} Å ⁻¹ (L)	10^{-2} Å ⁻¹ (G)	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Å ⁻¹ (L)
Flux sur l'échant.	$\sim 10^{11}$ ph/mm ² /s	$\sim 10^{13}$ ph/mm ² /s	$\sim 10^7$ n/cm ² /s	$\sim 6 \cdot 10^8$ ph/mm ² /s
Détecteur (t_1, t_2) ^b	XPAD (2 ms, 1 min)	Frelon2K (125 ms, 1 min)	Helium 2D (~ 1 s, 30 min)	Film (qq. min, qq. h) CCD (qq. min, 1 h)
Environnement	Four Büehler fenêtre Be (10^{-6} mbar)	Four Linkam TS1500 (10^{-2} mbar N ₂ , capillaire quartz)	Cryostat orange (porte échantillon Al)	Variable (papillote Al, capillaire quartz, displex, \emptyset)

Tab. 2.1 – Conditions expérimentales employées sur les différents diffractomètres utilisés durant ce travail de thèse.

a. Forme de la résolution : G = Gaussienne, L = Lorentzienne

b. t_1 = Temps d'acquisition minimal – t_2 = Temps d'acquisition employé

3. Cette anode est dite "tournante", car elle est mise en rotation pour ne pas chauffer de manière trop localisée.

4. $\lambda_{Cu}(K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}) = 1.5418$ Å, $\lambda_{Mo}(K_{\alpha}) = 0.711$ Å

2.2.2.2 Traitement des données

Le traitement des données de diffraction dépend du type d'instrument et du détecteur utilisé. Après les corrections classiques de normalisation au moniteur et de soustraction du bruit de fond (dans notre cas, nous ne faisons que soustraire le bruit de fond provenant de la boîte vide), nous devons corriger le signal de l'efficacité intrinsèque de chaque pixel des détecteurs. Cela est fait par un *flat field* au synchrotron, et par une normalisation au vanadium sur un diffractomètre à neutrons.

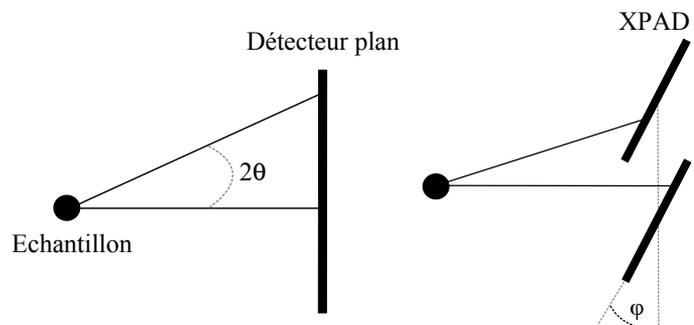
Il faut ensuite convertir les pixels en position dans le référentiel du laboratoire, puis en vecteur de transfert Q . Dans le cas d'un détecteur plan perpendiculaire au faisceau (*cf.* Fig. 2.2 gauche), en connaissant la taille d'un pixel on déduit Q de la relation classique :

$$Q = 4\pi \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \tag{2.5}$$

Dans le cas du détecteur XPAD, la géométrie et par conséquent la conversion, sont plus compliquées. L'XPAD est un détecteur de nouvelle génération, dit "à pixels hybrides", dans lequel chaque photon X est directement converti en charge électrique dans le capteur en silicium. À chaque pixel du capteur est associée une électronique qui comprend un amplificateur, un discriminateur (pour la sélection en énergie) et un compteur. Cette discrétisation du traitement de l'information permet d'obtenir une grande dynamique et un excellent rapport signal/bruit. Ce détecteur permet de compter chaque photon un à un sans aucun bruit de lecture ni courant noir, et permet en outre des acquisitions très courtes (de l'ordre de la milliseconde). De tels temps d'acquisitions sont utiles dès lors qu'il s'agit d'observer une dynamique rapide, comme la croissance *in situ* des nanotubes par exemple [121, 122].

Néanmoins, du fait de limitations technologiques, il n'est pas possible de produire de grandes surfaces de détection à pixels hybrides, et le détecteur est composé de plusieurs tuiles toutes inclinées d'un angle $\varphi \simeq 7^\circ$ par rapport au plan principal du détecteur afin de maximiser la surface de détection (Fig. 2.2). Ces inclinaisons font que l'intersection du détecteur et des cônes de diffraction émergeant de l'échantillon ne sont pas des cercles mais des ellipses distordues. Afin d'obtenir un diagramme de diffraction en Q nous devons donc corriger les images de ces distorsions géométriques. Une description de ce détecteur XPAD et de la façon de traiter les données qu'il fournit peut se trouver dans la référence [121].

Fig. 2.2 – Représentation schématique d'une expérience de diffraction. *Gauche* : détecteur plan face au faisceau. – *Droite* : détecteur XPAD. Les tuiles sont inclinées d'un angle $\varphi \simeq 7^\circ$, ce qui rend la conversion pixel $\rightarrow Q$ moins directe.



Enfin, nous pouvons augmenter la statistique en intégrant les images obtenues pour des angles de Bragg constants. Cette intégration est faite sur tout le cercle (ou l'ellipse) à angle de diffusion constant dans le cas d'échantillons isotropes (poudres), et seulement sur une portion dans le cas d'échantillons orientés (buckypapers ou pastilles).

2.3 Détermination de la structure des peapods

Cette partie ne vise pas à faire une comparaison poussée entre modèle et expérience, mais plutôt à donner les outils théoriques pour la description de la structure des chaînes de C_{60} . Dans les chapitres suivants, les résultats expérimentaux seront ensuite discutés sur la base de ces outils.

Dans un premier temps nous allons revisiter la diffraction par une poudre de peapods, en restant dans le cas général d’une interaction transverse quelconque entre les chaînes voisines, ce qui nous permettra d’étudier une éventuelle mise en ordre à trois dimensions comme prédit par Cararo et Calbi [31, 34, 38]. Nous ne nous étendrons pas sur l’influence de chaque paramètre structural puisque cela est fait de manière extensive dans la référence [48].

Nous développerons ensuite un modèle pour le cas de la diffraction par un échantillon anisotrope réel (buckypaper ou pastille). Nous dériverons l’intensité diffusée par un tel échantillon quelle que soit son orientation par rapport au faisceau incident et en tout point du détecteur plan.

Enfin, nous étudierons le cas – toujours très général – où l’on tient compte d’une fonction de distribution des fullerènes $G(z)$ provenant d’un modèle quelconque. Cela nous permettra plus tard de simuler la diffraction par les peapods dans le cas où la distribution des C_{60} est fournie par un modèle statistique, tel le modèle de Takahasi-Gürsey [36] ou celui d’une chaîne harmonique infinie et liquide [39, 40].

2.3.1 Diffraction par une poudre de peapods

2.3.1.1 Résultats expérimentaux

La Fig. 2.3 compare les diagrammes de diffraction X d’un échantillon de nanotubes vides et d’une poudre de peapods.⁵ Les nanotubes sont ceux utilisés pour la synthèse des peapods.

Contrairement à ce qui peut être observé dans le cas d’un échantillon parfaitement cristallin, le diagramme de diffraction des nanotubes et des peapods est constitué de pics assez larges : cela traduit la taille finie des faisceaux en lesquels les tubes s’agglomèrent, mais aussi le fait que les tubes n’ont pas tous le même diamètre [48, 123]. Dans le diffractogramme des peapods, on reconnaît donc :

- Les pics provenant des faisceaux de tubes : les tubes s’arrangent en faisceaux hexagonaux (Fig. 2.4), et les raies correspondantes se retrouvent à $Q \simeq 0.42 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (10)), $Q \simeq 0.68 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (11)), $Q \simeq 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (20)), $Q \simeq 1.07 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (21)) et $Q \simeq 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ (raie (22) et (31) non résolues).
- Deux raies supplémentaires dans le cas des peapods, à $Q_1 \simeq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_2 = 2Q_1$, qui correspondent à la périodicité des fullerènes dans les chaînes 1D.

On remarquera aussi qu’entre le diagramme des tubes vides et celui des peapods, certains pics voient leur position légèrement évoluer, de même que leur largeur et leur intensité – l’évolution la plus remarquable étant celle de la raie (10) qui, comme nous allons le voir par la suite, est très sensible au taux de remplissage des nanotubes.

5. En réalité, des buckypapers coupés en très petits morceaux, placés dans une papillote en aluminium tournant durant la mesure.

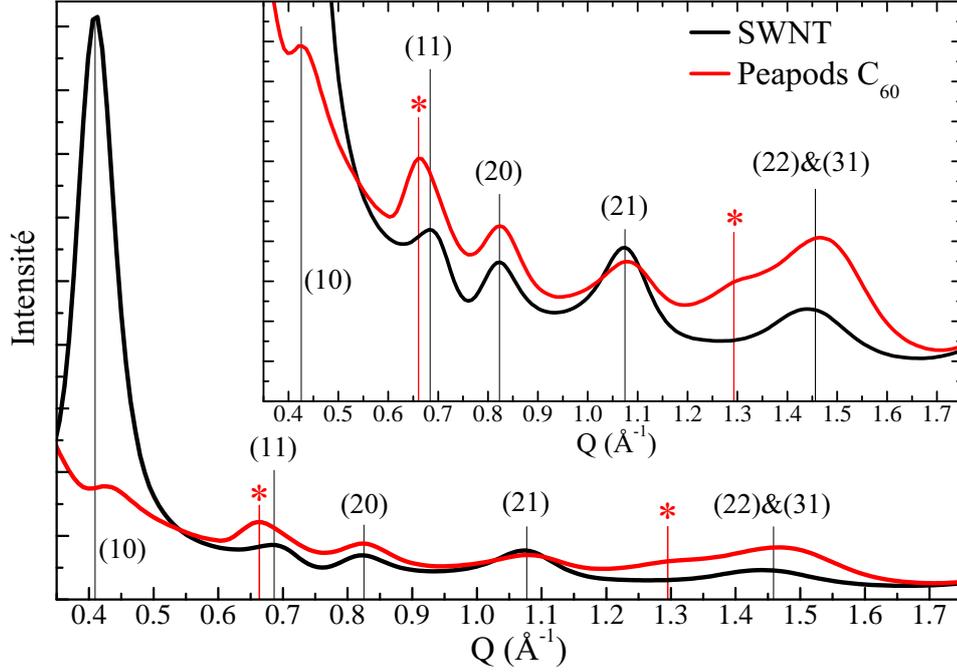


Fig. 2.3 – Diffraction par une poudre de nanotubes vides et par une poudre de peapods faits à partir des mêmes tubes. L’encart est un agrandissement des petits pics. Les pics marqués (ij) correspondent aux pics des faisceaux de tubes (*cf.* Fig. 2.4), ceux marqués d’un astérisque correspondent aux distances inter- C_{60} dans les chaînes ($2\pi/L$ et $4\pi/L$).

2.3.1.2 Modélisation

Le modèle que nous allons développer ici est une extension des modèles proposés par Julien Cambedouzou [70], Vincent Pichot [108] et Matthieu Chorro [109]. Il se résume ainsi : les nanotubes se regroupent en faisceaux hexagonaux de paramètre de maille $a = 2r_t + a_{vdw} \simeq 17.4 \text{ \AA}$, où r_t est le rayon des tubes et a_{vdw} la distance de van der Waals séparant deux parois.⁶ Les faisceaux sont de taille finie N_t , et les tubes dans un faisceau sont indexés par $t \in [1, N_t]$. L’origine étant prise au centre d’un fullerène quelconque, on repère la molécule (t, n) par le vecteur $\mathbf{r}_{tn} = \mathbf{R}_t + T_t \mathbf{e}_z + nL \mathbf{e}_z$, \mathbf{R}_t étant le vecteur donnant la position du tube t , nL positionnant la molécule (t, n) dans la chaîne de paramètre de maille L , et $T_t \mathbf{e}_z$ introduisant un décalage paramétrable de l’origine du tube t par rapport au tube référence. Ce décalage permet de tenir compte de l’absence ou de la présence de corrélations transverses entre les chaînes. Toute cette description est résumée sur la Fig. 2.4.

2.3.1.2.a Facteur de forme d’un tube de taille L

Dans toute la suite, nous utiliserons l’approximation classique selon laquelle les parois des tubes sont assimilées à une densité surfacique uniforme d’atomes, $\sigma = 0.37 \text{ \AA}^{-2}$. Cette approximation a pour la première fois été introduite par Thess *et al.* [86] et est depuis devenue classique dès lors qu’il s’agit de modéliser la diffraction des nanotubes [48, 86, 123]. Elle constitue une

6. Nous tiendrons compte dans les simulations d’une distribution gaussienne des diamètres des tubes (un diamètre par faisceau), mais cela ne sera pas explicité dans la suite pour ne pas trop alourdir le formalisme. Pour cela, nous additionnons les intensités diffusées pour différents diamètres (eq. (2.9)) en leur affectant une contribution gaussienne.

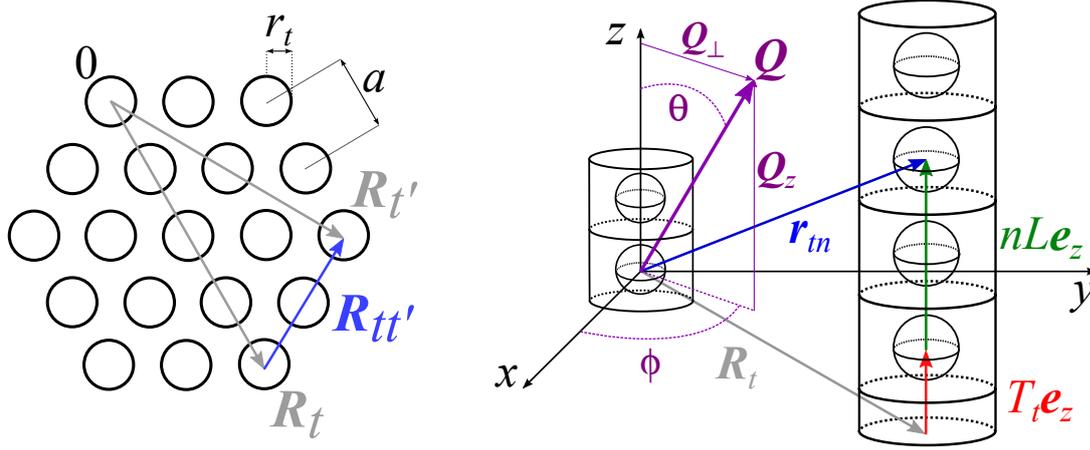


Fig. 2.4 – Représentation des différents paramètres du modèle. *Gauche* : Coupe transversale d'un faisceau de tubes. L'origine est prise sur un tube dans le faisceau, et les différents tubes sont indexés de 1 à N_t , le nombre de tubes dans le faisceau. Dans le plan $x0y$, le tube t est repéré par le vecteur \mathbf{R}_t et par convention, $\mathbf{R}_{tt'} = \mathbf{R}_{t'} - \mathbf{R}_t$ - *Droite* : L'origine du tube t est décalée de $T_t \mathbf{e}_z$ par rapport au tube référence, et on repère la molécule (t, n) par $\mathbf{r}_{tn} = \mathbf{R}_t + T_t \mathbf{e}_z + nL \mathbf{e}_z$.

bonne approximation si l'on s'intéresse aux molécules (tubes et fullerènes) dans leur ensemble : en faisant cette approximation nous perdons toute information sur les positions relatives des atomes de carbone formant les tubes, et nous restreindrons les simulations au domaine $Q \in [0, 2] \text{ \AA}^{-1}$.

Définissons l'axe z du référentiel comme étant l'axe longitudinal du tube (*cf.* Fig. 2.4 à droite). Dans ce cas, le facteur de forme $S_{\text{tube}}(\mathbf{Q})$ d'un seul tube de rayon r_t , de longueur L et de surface S s'écrit :

$$\begin{aligned}
 S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) &= f(Q) \int_S d^2 \mathbf{r} \sigma e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \\
 &= f(Q) \int_0^{2\pi} (\sigma r_t d\varphi) e^{iQ_{\perp} r_t \cos \varphi} \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{iQ_z z} \\
 &= f(Q) 2\pi r_t L \sigma J_0(Q_{\perp} r_t) \text{sinc}(Q_z L/2)
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

où l'on a décomposé les vecteurs \mathbf{Q} et \mathbf{r} selon leurs composantes orthogonales et parallèles à \mathbf{e}_z : $Q_{\perp} = Q \sin \theta$ et $Q_z = Q \cos \theta$; et où J_0 est la fonction de Bessel du premier type à l'ordre 0,⁷ et sinc la fonction sinus cardinal.⁸

2.3.1.2.b Facteur de forme d'un fullerène

Dans ce travail de thèse, nous avons principalement travaillé avec des peapods C_{60} , et c'est donc de ceux-ci que nous allons donner le facteur de forme. Pour ce qui est des fullerènes C_{70} , le lecteur pourra se reporter aux références [109, 110].

De la même manière que pour les nanotubes, on approxime la molécule de C_{60} par une sphère homogène, dont la densité atomique surfacique est $\sigma_{C_{60}}$. Les fullerènes étant animés d'une diffusion rotationnelle isotrope à température ambiante [44–46] – comme dans leur phase

7. De manière générale, les fonctions de Bessel du premier type ont la forme : $J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\tau e^{-i(n\tau - x \sin \tau)}$

8. Définie par $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ si $x \neq 0$, et $\text{sinc}(0) = 1$

bulk où ils cristallisent selon un réseau cubique à faces centrées (CFC) – cette approximation semble valable de prime abord, et sera validée *a posteriori*.

Dans ce cas, on a :

$$\begin{aligned}
 S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) &= f(Q) \int_S d^2\mathbf{r} \sigma_{C_{60}} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \\
 &= f(Q) \sigma_{C_{60}} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta r_{C_{60}}^2 \sin\theta e^{iQr_{C_{60}} \cos\theta} \\
 &= 60f(Q) \text{sinc}(Qr_{C_{60}})
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

qui ne dépend pas de l'orientation du vecteur \mathbf{Q} du fait de la symétrie sphérique.

2.3.1.2.c Diffraction par un faisceau de peapods

Considérons dans un premier temps la fonction de corrélation de paires du faisceau de tubes de taille L , $g_{\text{faisceau}}(\mathbf{r})$. En décomposant les vecteurs dans leurs composantes orthogonales (\mathbf{r}_\perp) et parallèles (\mathbf{z}) au faisceau, et en considérant des tubes de longueur totale LN_C , on peut écrire :

$$g_{\text{faisceau}}(\mathbf{r}) = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{n=1}^{N_C} \delta(\mathbf{r}_\perp - \mathbf{R}_t) \delta(\mathbf{z} - nL\mathbf{e}_z)$$

Considérons maintenant les fullerènes : ceux-ci sont arrangés sur le même réseau, mais décalés de $T_t\mathbf{e}_z$ par rapport au tube référence. On a alors la fonction de corrélation de paires du faisceau de chaînes de C_{60} , $g_{\text{chaînes } C_{60}}(\mathbf{r})$:

$$g_{\text{chaînes } C_{60}}(\mathbf{r}) = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{n=1}^{N_C} \delta(\mathbf{r}_\perp - \mathbf{R}_t) \delta(\mathbf{z} - nL\mathbf{e}_z - T_t\mathbf{e}_z)$$

Introduisons maintenant le taux de remplissage des peapods, $\tau \in [0, 1]$, et le facteur de structure du système s'écrit comme la transformée de Fourier de la somme de ces deux fonctions de corrélations :

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{n=1}^{N_C} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_t} e^{iQ_z nL} [S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(Q) e^{iQ_z T_t}]$$

L'intensité diffractée (par unité de longueur) et moyennée sur poudre est définie par :

$$I(Q) \propto \frac{1}{4\pi Q^2} \iint d^2\mathbf{Q} \frac{1}{N_C L} |S(\mathbf{Q})|^2 \tag{2.8}$$

Après calculs (entièrement détaillés dans l'annexe A), on peut écrire l'intensité diffusée par un faisceau de peapods comme :

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 I(Q) \propto \frac{f^2(Q)}{QL^2} &\left[\left[2\pi L r_t \sigma J_0(Qr_t) + 60\tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}}) \right]^2 \sum_{t,t'} J_0(QR_{tt'}) \right. \\
 &\left. + 2 [60\tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}})]^2 \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq 0}}^{[QL/2\pi]} \sum_{t,t'} J_0 \left(R_{tt'} \sqrt{Q^2 - \left(\frac{2p\pi}{L} \right)^2} \right) e^{-\frac{2p^2\pi^2}{L^2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} \right]
 \end{aligned}
 } \tag{2.9}$$

Jusqu'à l'obtention de l'expression (2.9), nous n'avons jamais explicité la nature de la corrélation transverse entre chaînes de fullerènes – si une telle corrélation existe, et la seule approximation que nous avons faite est celle des chaînes de grande taille.

Nous devons maintenant définir la façon dont les chaînes de C_{60} sont corrélées afin de pouvoir exprimer $\langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}$. Des calculs énergétiques ont montré que, dans le cas où ces corrélations transverses s'installeraient, les fullerènes devraient s'ordonner en phase d'un tube à l'autre [31, 32, 34, 38]. Cela signifie que si l'on choisit le tube t comme référence, alors pour tous les autres tubes t' , $T_{t'} = T_t [L]$ et le réseau en trois dimensions des C_{60} doit être une succession de plans en nid d'abeille de type AA. Notons qu'un décalage de $T_{t'} = T_t \pm L/2 [L]$ ne serait de toute manière pas permis par le réseau triangulaire car cela induirait des frustrations, comme ce que l'on observe avec des spins 1/2 sur un réseau kagome par exemple. Enfin, compte tenu de la faiblesse des interactions transverses et de la présence de nombreux défauts, il semble légitime d'imaginer que les corrélations s'éteignent sur une certaine distance caractéristique ξ .

Ainsi, dans le cadre de ce modèle, nous pouvons écrire :

$$e^{-\frac{2p^2\pi^2}{L^2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} = e^{-R_{tt'} p^2 / \xi} \quad (2.10)$$

ce qui revient à poser : $\langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'} = L^2 R_{tt'} / 2\pi^2 \xi$, et donc à donner aux corrélations inter-chaînes une extension spatiale (transverse) gouvernée par le paramètre ξ . En faisant varier ce dernier, nous pouvons passer d'un extrême à l'autre :

$$\begin{aligned} \text{Complètement décorrélé} & \Leftrightarrow \xi \rightarrow 0 \Leftrightarrow \sum_{t,t'} J_0(R_{tt'} Q_\perp) e^{-R_{tt'} p^2 / \xi} = \sum_{t,t'} \delta_{t,t'} = N_t \\ \text{Complètement corrélé} & \Leftrightarrow \xi \rightarrow \infty \Leftrightarrow \sum_{t,t'} J_0(R_{tt'} Q_\perp) e^{-R_{tt'} p^2 / \xi} = \sum_{t,t'} J_0(R_{tt'} Q_\perp) \end{aligned}$$

Dans le cas décorrélé, nous retrouvons bien l'équation (18) de la référence [48]. La nouveauté ici est que nous pouvons paramétrer l'extension des corrélations transverses et ainsi vérifier si les prédictions théoriques de mise en ordre à 3D sont fondées, ce qui sera discuté lors de l'étude à basse température du chapitre 6.

Voyons maintenant les effets de la corrélation transverse sur le diagramme de diffraction. Des simulations pour différents ξ sont présentées sur la Fig. 2.5, tous les autres paramètres structuraux restant constants. L'influence de tous ces autres paramètres – taille de faisceau, diamètres des tubes, taux de remplissage... – est détaillée dans la référence [48] et ne le sera donc pas ici.

Remarquons tout d'abord que les pics correspondant à la périodicité unidimensionnelle des chaînes de fullerènes sont *asymétriques* ($Q_1 = 0.63 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_2 = 1.26 \text{ \AA}^{-1}$). Cette caractéristique est attendue au vu de l'équation (2.9), le second terme ne pouvant prendre des valeurs non nulles que pour des Q plus grands que $\frac{2\pi}{L}$.

De manière générale, cette forme asymétrique des pics est caractéristique de l'intensité diffractée par un système 1D moyennée sur poudre [124].

Regardons l'équation (2.9) : on voit que l'introduction de corrélations transverses doit résulter en une modulation de l'intensité dans les plans diffus à $Q_z \neq 0$. Effectivement, on remarque sur la Fig. 2.5 que ces corrélations transverses jouent principalement sur les pics de périodicité

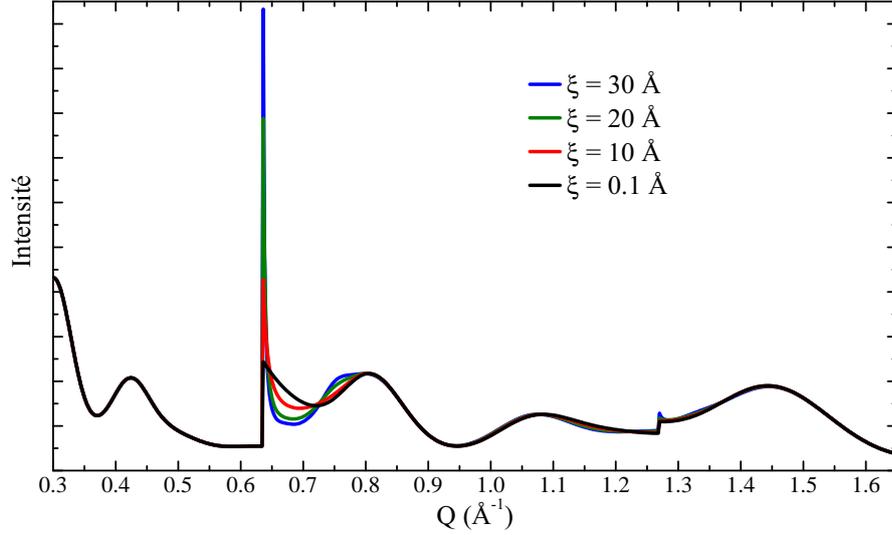


Fig. 2.5 – Simulation de la diffraction par une poudre de peapods pour différentes longueurs de corrélations transverses ξ et une résolution expérimentale parfaite. Les autres paramètres sont : $r_t = 7.10 \text{ \AA}$, $N_t = 43$ (rayon du faisceau : 60 \AA), $FWHM = 1.20 \text{ \AA}$ (largeur de la distribution gaussienne des rayons de tubes), $a_{vdw} = 3.10 \text{ \AA}$, $\tau = 0.9$ (taux de remplissage) et $L = 9.9 \text{ \AA}$.

1D, qui voient leur intensité fortement augmenter tandis que leur forme se symétrise de plus en plus. Ce double effet est attendu en toute logique : dans la limite de faisceaux de taille infinie et d’une corrélation totale des chaînes, ce pic doit devenir un véritable pic de Bragg, donc un pic de Dirac. Cette tendance à la symétrisation et à l’augmentation de l’intensité des pics de périodicité des fullerènes est forte : même pour des ξ aussi courts que 10 \AA , qui correspondent à des corrélations ne s’étendant en moyenne qu’à un des six tubes voisins ($e^{-17.3/10} \simeq 0.177 \simeq 1/6$), l’intensité du maximum du pic des C_{60} est doublée et la symétrisation du pic est bien entamée.

Remarquons ici que le choix que nous avons fait de ce modèle de corrélations transverses s’éteignant sur une distance caractéristique est tout à fait arbitraire. Nous aurions pu choisir d’autres modèles de corrélations, comme par exemple celui où dans un faisceaux de N_t tubes, un nombre x de tubes forme un bloc (et y blocs sont formés) dans lequel les chaînes interagissent les unes avec les autres. Cependant, ce type de modèle est assez semblable à celui que nous avons employé dans la mesure où ce dernier considère une moyenne de toutes ces configurations.

2.3.2 Diffraction par un papier de peapods

2.3.2.1 Résultats expérimentaux

Puisque nous voulons suivre de manière précise les évolutions structurales des chaînes de C_{60} , il est important que le pic qui leur correspond (en $Q_1 \simeq 0.63 \text{ \AA}^{-1}$) soit le plus visible possible. Un bon moyen de maximiser son intensité est de travailler avec des échantillons orientés. De plus, cette orientation des échantillons est utile lors des expériences de diffusion inélastique des neutrons, car elle permet de différencier le signal des C_{60} de celui des tubes. Suite à leur synthèse, les échantillons sont déjà anisotropes : les tubes dans les buckypapers prennent toutes les orientations possibles dans le plan du papier avec une dispersion d’orientations hors de ce plan principal. De plus, nous avons compressé les peapods sous la forme de pastilles car cela

permet d'augmenter significativement la densité de l'échantillon, ce qui peut être nécessaire pour améliorer le rapport signal/bruit dans l'éventualité d'environnements échantillon lourds.

En conséquence, durant ce travail de thèse, nous avons utilisé des échantillons orientés. Nous devons être capables de modéliser les diffractogrammes non seulement pour en extraire des informations sur la structure des peapods, mais aussi sur la façon dont les échantillons sont orientés (largeur de la distribution hors plan), car cela sera utilisé plus tard pour simuler les données obtenues en diffusion inélastique des neutrons.

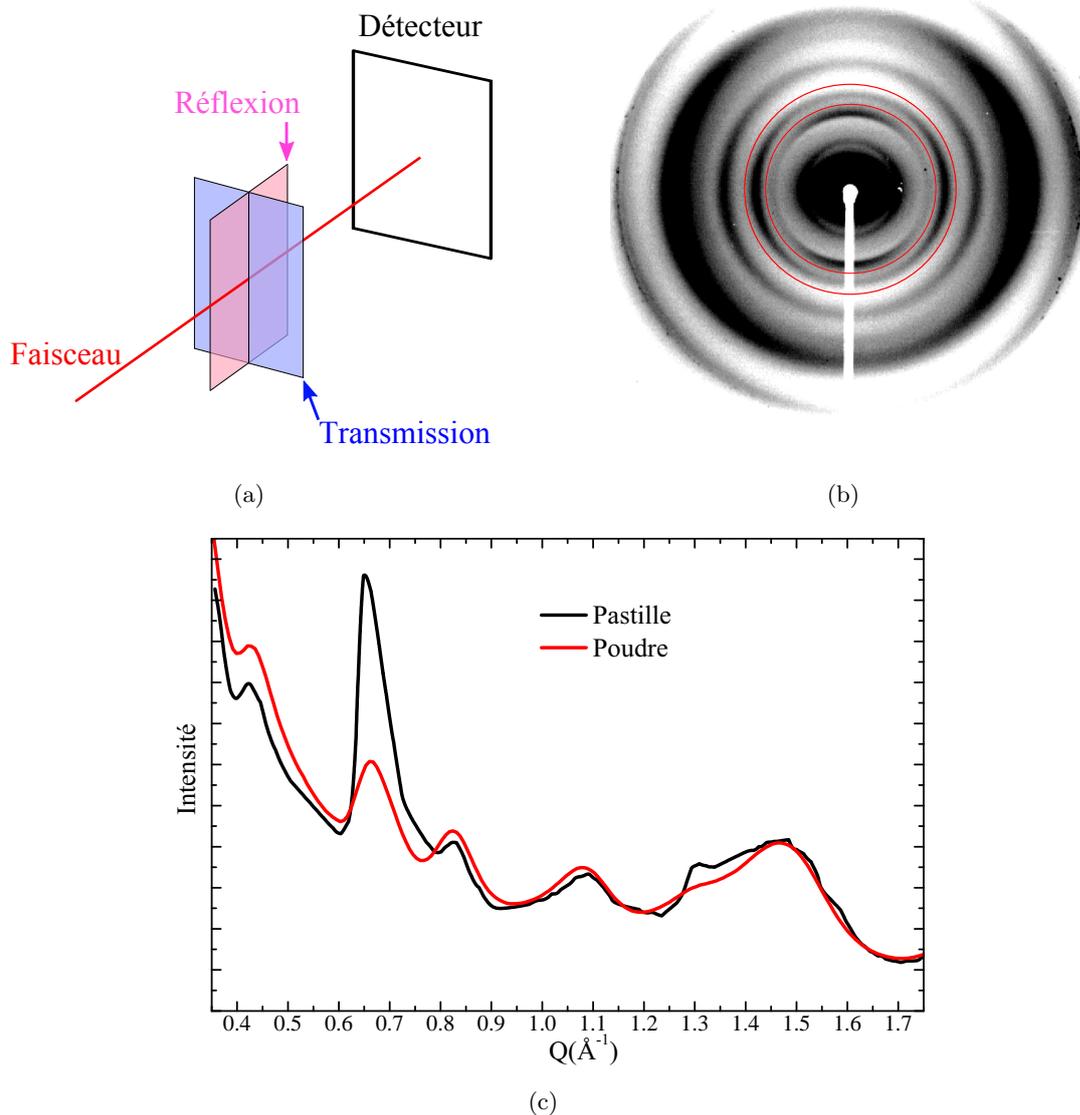


Fig. 2.6 – (a) Représentation schématique des deux configurations "réflexion" et "transmission", où le plan de l'échantillon est respectivement colinéaire ou orthogonal au faisceau incident. – (b) Diffraction par une pastille de peapods C₆₀ mesurée en réflexion sur l'instrument CATAXLISM au LPS : l'anisotropie de l'échantillon est visible par la distribution non isotrope de l'intensité sur les cercles de diffraction. Les cercles rouges délimitent la zone autour de la raie (20) des faisceaux sur laquelle est intégrée l'intensité pour obtenir la Fig. 2.8(a). – (c) Comparaison de la diffraction par une poudre (intégration sur tout le disque) et par une pastille de peapods en transmission.

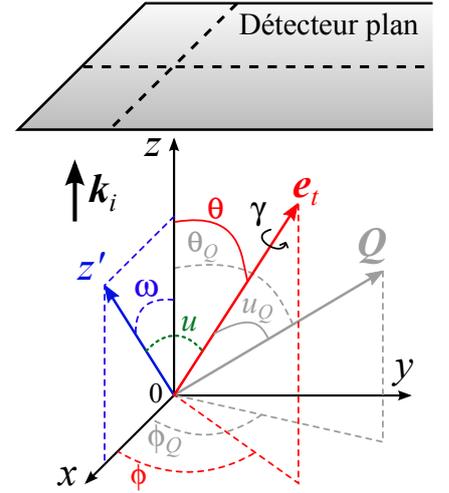
L'effet de l'orientation des échantillons est visible sur la Fig. 2.6(b) : si l'échantillon est placé en configuration "réflexion" – *i.e.* avec le faisceau incident colinéaire au plan de l'échantillon – et que le détecteur est placé orthogonalement au faisceau incident, alors on observe dans l'intensité diffusée deux directions orthogonales présentant des profils différents. Une autre façon de visualiser cette anisotropie est d'intégrer à Q constant le signal mesuré sur le détecteur, comme sur la Fig. 2.8(a) où l'on a intégré l'intensité entre les deux cercles rouges de la Fig. 2.6(b). De plus, on voit sur la Fig. 2.6(c) que l'intensité des pics des chaînes de fullerènes est grandement augmentée dans le cas d'un échantillon orienté par rapport à celui d'une poudre. Pour rendre compte de cet effet, nous allons maintenant développer un modèle général, valable pour toute dispersion hors plan et toute orientation de l'échantillon vis à vis du faisceau incident.

Notons ici que ce calcul analytique de la diffraction par un échantillon orienté à 2D a déjà été réalisé, mais seulement dans le cas d'une *orientation parfaite* et d'une observation selon un nombre restreint de directions sur le détecteur [100, 111–113]. Nous allons ici rester dans le cas le plus général, ce qui nous permettra de paramétrer la forme de la distribution hors plan et de simuler le diagramme de diffraction en deux dimensions.

2.3.2.2 Modélisation

On modélise l'échantillon comme une "poudre 2D", où les tubes prennent toutes les orientations (poudre) dans le plan du buckypaper (BP), avec une dispersion gaussienne des orientations hors de ce plan principal. Pour alléger les notations, nous nous placerons dans le cas où les chaînes sont complètement décorréélées les unes des autres, soit $\xi \rightarrow 0$.

Considérons la figure ci-contre : on définit l'angle ω comme l'angle entre la normale au buckypaper z' et l'axe z , z' restant dans le plan (xOz) . Par convention, on appellera "transmission" et "réflexion" les configurations où $\omega = 0$ et $\omega = \pi/2$, respectivement. Un faisceau dans une orientation quelconque a un vecteur directeur e_t , et on appelle u l'angle entre z' et e_t .



En remarquant que θ_Q et l'angle de Bragg θ_B sont liés par $\theta_Q = \frac{\pi}{2} + \theta_B$, les angles u et u_Q vérifient la relation du triangle sphérique :

$$\begin{aligned} \cos(u) &= \cos \omega \cos \theta + \sin \omega \sin \theta \cos \phi \\ \cos(u_Q) &= \cos \theta \cos \theta_Q + \sin \theta \sin \theta_Q \cos(\phi_Q - \phi) \\ &= -\cos \theta \sin \theta_B + \sin \theta \cos \theta_B \cos(\phi_Q - \phi) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Définissons maintenant la distribution gaussienne $p_\omega(u)$ centrée autour de $u = \pi/2$, qui représente la distribution des orientations des faisceaux dans le plan du buckypaper. La distribution $p_\omega(u)$ vérifie :

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} p_\omega(u) \sin \theta d\theta d\phi = 1$$

La façon la plus simple de définir cette distribution $p_\omega(u)$ est de la choisir comme :

$$p_\omega(u) = A e^{-\cos^2(u)/\sigma^2} \quad (2.12)$$

où la constante de normalisation A est déterminée numériquement. La relation entre la largeur à mi-hauteur $FWHM$ (pour *Full Width at Half Maximum*) et σ est donnée par : $\sigma = \frac{\sin(FWHM/2)}{\sqrt{\ln(2)}}$. Cette fonction est bien centrée autour de $u = \pi/2$, et elle ne dépend que du cosinus de cet angle u , cosinus dont la valeur est donnée par la relation (2.11).

Exprimons maintenant l'intensité diffusée dans la direction $\mathbf{k}_f = \mathbf{Q} + \mathbf{k}_i$. Elle est donnée par :

$$I(\mathbf{Q}) = \iiint \sin(\theta) d\theta d\phi d\gamma I_{\theta,\phi,\gamma}(\mathbf{Q}) \times p_\omega(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

où (cf. annexe A) :

$$I_{\theta,\phi,\gamma}(\mathbf{Q}) \propto \frac{2\pi}{L^2} \left[[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q'_z) \sum_{t,t'} e^{iQ'_\perp R_{tt'} \cos \gamma} + \tau^2 N_t S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \delta\left(Q'_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \right]$$

et après intégration sur γ :

$$I_{\theta,\phi}(\mathbf{Q}) \propto \frac{2\pi}{L^2} \left[[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q'_z) \sum_{t,t'} J_0(Q'_\perp R_{tt'}) + \tau^2 N_t S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \delta\left(Q'_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \right] \quad (2.14)$$

où les composantes Q'_z et Q'_\perp sont prises dans le référentiel du faisceau considéré, *i.e.* $Q'_z = Q \cos(u_Q)$ et $Q'_\perp = Q \sin(u_Q)$.

Afin de réaliser les intégrales sur poudre, nous allons utiliser la propriété suivante de la distribution de Dirac : $\delta(f(\phi)) = \sum_{\phi_0} \frac{\delta(\phi - \phi_0)}{|f'(\phi_0)|}$ où les ϕ_0 sont des zéros simples de la fonction f .

- Dans le cas où $f(\phi) = Q \cos(u_Q(\phi))$ (et $Q \neq 0$) :

$$\begin{aligned} Q \cos(u_Q) = 0 &\Leftrightarrow \cos \theta \sin \theta_B = \sin \theta \cos \theta_B \cos(\phi_Q - \phi) \\ &\Leftrightarrow \cos(\phi_Q - \phi) = \cot(\theta) \tan(\theta_B) \quad \text{si } \theta \neq 0 \text{ ou } \pi \end{aligned}$$

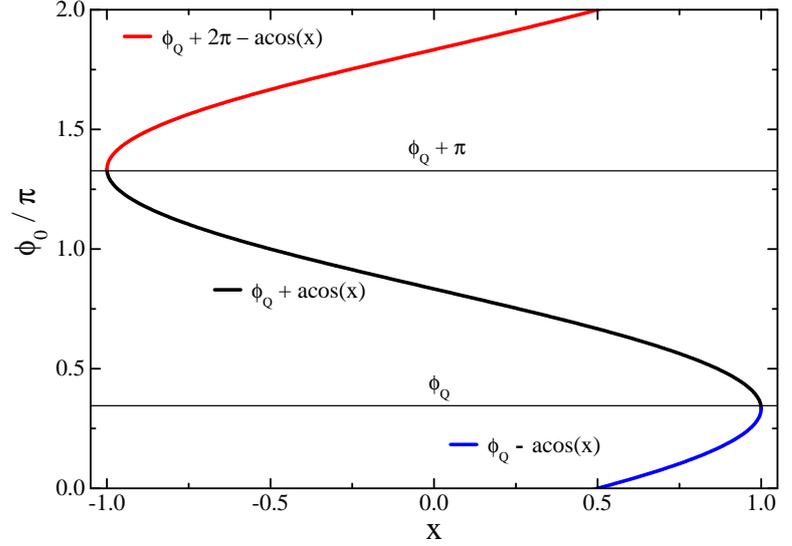
Or, comme la fonction $\arccos(x)$ n'est définie que sur $[-1, 1]$ et n'a de valeurs que sur $[0, \pi]$, les angles $\phi \in [0, 2\pi]$ vérifiant cette égalité sont tels que :

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0 &= \begin{cases} \phi_Q + 2n\pi + (-1)^n \arccos[\cot(\theta) \tan(\theta_B)] & n = 0 \text{ ou } 1 \\ \phi_Q - 2m\pi - (-1)^m \arccos[\cot(\theta) \tan(\theta_B)] & m = 0 \text{ ou } 1 \end{cases} \quad (2.15) \\ \text{avec :} & \quad -1 \leq \cot(\theta) \tan(\theta_B) \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \theta \in [\theta_B, \pi - \theta_B] \end{aligned}$$

Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 2.7, pour tout $\theta \in]\theta_B, \pi - \theta_B[$, il existe deux valeurs de ϕ_0 , indexées ϕ_0^1 et ϕ_0^2 , qui vérifient la condition $\cos(\phi_Q - \phi_0) = \cot(\theta) \tan(\theta_B)$.

En remarquant que $\sin(\arccos x) = \sqrt{1 - x^2}$ (qui apparaît dans la dérivée de $f(\phi)$), on en

Fig. 2.7 – Représentation graphique de $\frac{1}{\pi}\phi_0(x)$ pour $\phi_Q = \frac{\pi}{3}$ et $x = \cot(\theta) \tan(\theta_B)$.



déduit l'intégration sur poudre du terme proportionnel à $\delta(Q'_z)$, que l'on note $I_0(\mathbf{Q})$:

$$\begin{aligned}
 I_0(\mathbf{Q}) &= \frac{2\pi}{L^2} \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \int_{\theta=0}^{\pi} \sin(\theta) d\theta p_{\omega}(\theta, \phi) \times [S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q'_z) \sum_{t,t'} J_0(Q'_{\perp} R_{tt'}) \\
 &= \frac{2\pi f^2(Q)}{QL^2} \int_{\theta=\theta_B}^{\pi-\theta_B} \sin(\theta) d\theta \frac{[\pi L r_t \sigma J_0(Qr_t) + 60 \tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}})]^2}{\sqrt{\sin^2(\theta) \cos^2(\theta_B) - \cos^2(\theta) \sin^2(\theta_B)}} \\
 &\quad \times [p_{\omega}(\theta, \phi_0^1) + p_{\omega}(\theta, \phi_0^2)] \sum_{tt'=1}^{N_t} J_0(QR_{tt'})
 \end{aligned}$$

- Dans le cas où $f(\phi) = Q \cos(u_Q(\phi)) - \frac{2p\pi}{L}$ et $p \neq 0$:

$$Q \cos(u_Q) = \frac{2p\pi}{L} \Leftrightarrow \cos(\phi_Q - \phi) = \frac{2p\pi/QL + \cos \theta \sin \theta_B}{\sin \theta \cos \theta_B} = A_p$$

Cette égalité est vérifiée pour ($[\dots]$ désigne la fonction partie entière) :

$$\phi = \phi_p = \begin{cases} \phi_Q + 2n\pi + (-1)^n \arccos(A_p) & n = 0 \text{ ou } 1 \\ \phi_Q - 2m\pi - (-1)^m \arccos(A_p) & m = 0 \text{ ou } 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

$$\text{avec : } -1 \leq A_p \leq 1 \Rightarrow -\left[\frac{QL}{2\pi} \sin(\theta + \theta_B)\right] \leq p \leq \left[\frac{QL}{2\pi} \sin(\theta - \theta_B)\right]$$

De même, pour peu qu'il existe un p non nul vérifiant l'inégalité de cette expression (2.16), on peut trouver deux valeurs de ϕ , indexées ϕ_p^1 et ϕ_p^2 , qui annulent $f(\phi)$. On en déduit l'intégration sur poudre du terme proportionnel à $\delta\left(Q'_z - \frac{2p\pi}{L}\right)$, que l'on note $I_{\theta}(\mathbf{Q})$:

$$I_{\theta}(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi f^2(Q)}{QL^2} N_t (60\tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}}))^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \sum_{\substack{k=k_{\min} \\ k \neq 0}}^{k_{\max}} \frac{[p_{\omega}(\theta, \phi_p^1) + p_{\omega}(\theta, \phi_p^2)] \sin(\theta) d\theta}{\sqrt{\sin^2(\theta) \cos^2(\theta_B) - \left(\frac{2p\pi}{QL} + \cos(\theta) \sin(\theta_B)\right)^2}}$$

avec :

$$p_{\min} = -\left[\frac{QL}{2\pi} \sin(\theta + \theta_B)\right] \quad \text{et} \quad p_{\max} = \left[\frac{QL}{2\pi} \sin(\theta - \theta_B)\right] \quad (2.17)$$

- On en déduit l'expression de l'intensité diffusée par un buckypaper dans le cas général :

$$I(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi f^2(Q)}{QL^2} \sum_{i=1}^2 \left[\int_{\theta=\theta_B}^{\pi-\theta_B} \sin(\theta) d\theta \frac{[\pi L r_t \sigma J_0(Qr_t) + 60 \tau \text{sinc}(Qr_{C60})]^2}{\sqrt{|\sin^2(\theta) \cos^2(\theta_B) - \cos^2(\theta) \sin^2(\theta_B)|}} p_\omega(\theta, \phi_0^i) \sum_{tt'=1}^{N_t} J_0(QR_{tt'}) \right. \\ \left. + N_t (60\tau \text{sinc}(Qr_{C60}))^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \sum_{\substack{p=p_{min} \\ p \neq 0}}^{p_{max}} \frac{p_\omega(\theta, \phi_p^i) \sin(\theta) d\theta}{\sqrt{\sin^2(\theta) \cos^2(\theta_B) - \left(\frac{2p\pi}{QL} + \cos(\theta) \sin(\theta_B)\right)^2}} \right] \quad (2.18)$$

où les angles ϕ_0^i et ϕ_p^i sont définis par les équations (2.15) et (2.16), et où :

$$p_\omega(\theta, \phi) = A e^{-\cos^2(u)/\sigma^2} \quad \text{et} \quad \cos u = \cos \omega \cos \theta + \sin \omega \sin \theta \cos \phi \quad (2.19)$$

On constate dans ces expressions que si l'on considère un papier en transmission ($\omega = 0$), $\cos u = \cos \theta$ et il n'y a plus aucune dépendance en ϕ_Q dans l'intensité diffusée : le diagramme de diffraction ne dépendra donc plus que de l'angle de Bragg auquel il est observé. Par conséquent, une anisotropie de la diffusion sera observée pour toute orientation de l'échantillon *sauf* dans ce cas particulier d'un échantillon en transmission. Cette configuration "transmission" est donc celle à privilégier expérimentalement, puisqu'elle permet, pour un même temps de comptage, d'obtenir une meilleure statistique qu'avec toute autre configuration : en effet, puisque la diffusion sera anisotrope, nous pourrons intégrer l'intensité sur tout le disque au lieu d'une portion seulement.

Dans le cas d'un *plan parfait* de tubes en transmission, *i.e.* $\omega = 0$ et $p_\omega(\theta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \delta(\theta - \frac{\pi}{2})$, on retrouve bien l'expression (3.29) de la référence [113] (puisque $p_{min} = -p_{max}$) :

$$I(\mathbf{Q}) \propto \frac{f^2(Q)}{QL^2} \left[\frac{[\pi L r_t \sigma J_0(Qr_t) + 60 \tau \text{sinc}(Qr_{C60})]^2}{\cos(\theta_B)} \sum_{tt'=1}^{N_t} J_0(QR_{tt'}) \right. \\ \left. + 2N_t (60\tau \text{sinc}(Qr_{C60}))^2 (1 - \delta_{p_{max},0}) \sum_{p=1}^{p_{max}} \frac{1}{\sqrt{\cos^2(\theta_B) - \left(\frac{2p\pi}{QL}\right)^2}} \right] \quad (2.20)$$

2.3.2.3 Discussion sur la largeur de la distribution hors plan

Étudions maintenant l'effet de la largeur de la distribution hors plan sur l'anisotropie de la diffusion.

Comme nous n'avons pas introduit de résolution expérimentale dans ces calculs, nous devons considérer l'évolution de l'intensité pour un pic suffisamment large pour qu'il ne soit pas affecté par l'introduction d'une résolution. Sur la Fig. 2.8(a) est donc représentée l'évolution de l'intensité diffusée à norme Q constante autour de la raie (20) de faisceaux de tubes, *i.e.* pour $Q \simeq 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ et ϕ_Q variant de 0 à 2π , provenant à la fois de simulations et de mesures. Nos simulations reproduisent bien l'anisotropie de la diffusion, où deux directions principales ressortent :

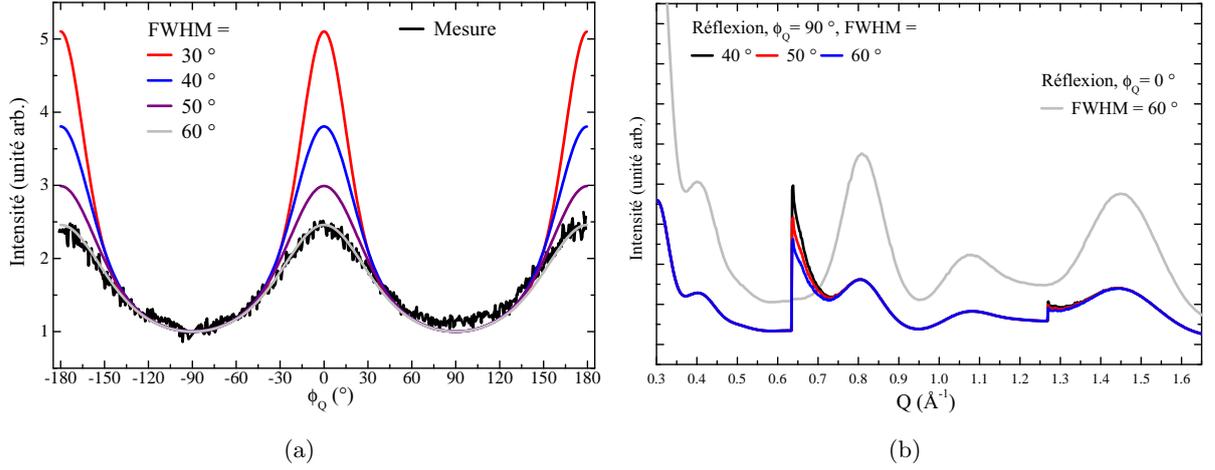
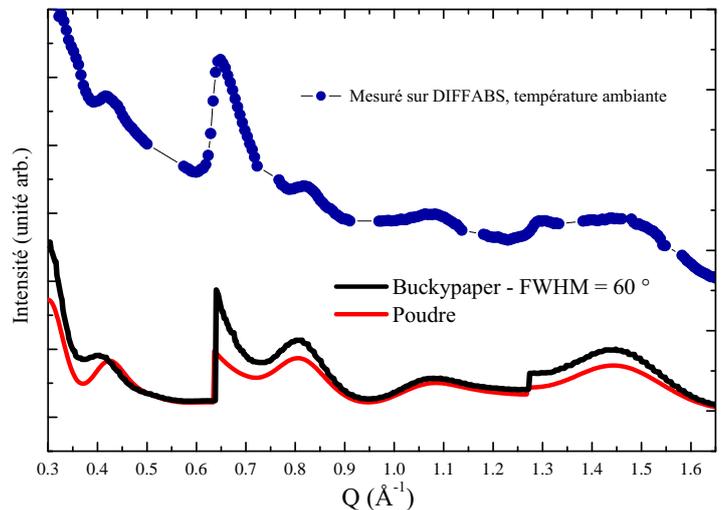


Fig. 2.8 – (a) Intensités intégrées à $Q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ et ϕ_Q variant de 0 à 2π pour différentes largeurs de distribution hors plan et un papier en réflexion, comparées à celle mesurée sur l’intégration entre les cercles rouges de la Fig. 2.6(b). La normalisation est faite au minimum d’intensité. L’évolution de l’intensité montre que la largeur à mi-hauteur de la distribution hors plan est d’environ 60° . – (b) Effet de la largeur de la distribution hors plan sur le diagramme de diffraction ainsi que de la direction d’observation sur le détecteur : simulations pour $\omega = \pi/2$ et $\phi_Q = 0$ ou $\pi/2$, $r_t = 7.10 \pm 1.2 \text{ \AA}$, $N_t = 43$, $a_{vdw} = 3.10 \text{ \AA}$, $\tau = 1$ et $L = 9.9 \text{ \AA}$. Plus la distribution est fine, plus l’intensité des pics 1D est grande.

l’une où le signal des chaînes de fullerènes est maximal, et l’autre où il est minimal (Fig. 2.8(b)). De plus, la largeur de la distribution joue à la fois sur l’amplitude et la largeur de l’oscillation : plus la distribution est large, moins l’intensité est localisée. Dans le cas d’une distribution des orientations parfaitement planaire, la figure de diffraction observée sur le détecteur plan doit être une croix, une direction présentant un signal maximal des chaînes de fullerènes et minimal des tubes, l’autre direction présentant un profil inversé.

Ainsi, la comparaison des deux paramètres amplitude et largeur entre nos calculs et l’intégration entre deux cercles de la figure de diffraction doit suffire à obtenir une estimation de la distribution angulaire hors plan des tubes. Comme on peut le voir sur la figure 2.8(a), la meilleure concordance est trouvée pour une dispersion angulaire large de 60° environ.

Fig. 2.9 – Comparaison entre le diagramme mesuré sur DIFFABS pour l’échantillon 1 à température ambiante et deux simulations présentant les mêmes paramètres structuraux, l’une étant pour une poudre et l’autre pour un buckypaper avec une distribution hors plan large de 60° . Les paramètres de la simulation sont listés ci-après. Aucune résolution expérimentale n’est introduite.



Cette largeur est utilisée pour simuler le diagramme de diffraction présenté sur la Fig. 2.9 : les résultats des simulations sont tout à fait satisfaisants, et nous avons ici la caractérisation de nos échantillons avec les différents paramètres de la simulation :

- Rayon moyen des tubes : $r_t = 7.10 \text{ \AA}$
- Largeur de la distribution gaussienne de rayons de tubes : 1.2 \AA
- Nombre de tubes par faisceau : $N_t = 43$
- Distance de van der Waals entre tubes dans un faisceau : $a_{vdw} = 3.10 \text{ \AA}$
- Taux de remplissage des peapods : $\tau = 0.9$ (au moins)
- Distance inter- C_{60} : $L = 9.9 \text{ \AA}$
- Largeur de la distribution gaussienne des orientations hors plan principal : 60°

Ces calculs nous permettent à la fois de bien reproduire les diagrammes de diffraction expérimentaux, mais aussi de déterminer la largeur de la distribution hors plan des orientations des tubes. Cette dernière sera réutilisée pour simuler la diffusion inélastique des neutrons par un échantillon anisotrope, comme nous le verrons au chapitre 4. De plus, le même type de calcul peut être appliqué à d'autres échantillons partiellement orientés et dont on veut mesurer la qualité de l'orientation, comme les tapis de nanotubes par exemple.

2.3.3 Structure des chaînes – De l'espace réel à l'espace réciproque

Dans tout ce qui a précédé, nous avons considéré que les chaînes étaient de taille infinie et parfaitement cristallines. Or cette parfaite cristallinité n'est en réalité pas permise dans les systèmes 1D infinis. Pour de tels systèmes et lorsque les interactions sont de courtes portées, l'introduction d'un désordre permet toujours de gagner en entropie plus qu'il n'est perdu en énergie libre, ce qui empêche l'instauration d'un ordre à longue portée à température non nulle. C'est le théorème de van Hove [1], dont une application connue est celle de la chaîne infinie de spins d'Ising (dans lequel le retournement d'un spin à $T \neq 0$ est toujours favorable), mais qui est aussi valable dans le cas d'une chaîne harmonique dans lequel un ordre à courte portée se développe mais se perd aux grandes distances [51]. Un exemple de facteur de structure correspondant à une telle structure est représenté sur la Fig. 2.10(a).

Dans ce paragraphe, nous allons développer une méthode générale permettant de dériver le facteur de structure d'une chaîne 1D infinie, quel que soit le type d'interaction inter-moléculaire. Puisque la seule connaissance de la probabilité de présence du premier voisin et de sa transformée de Fourier (qui peuvent être obtenues par des modèles statistiques, comme celui de la Fig. 2.10(b)) est nécessaire à la complète détermination de ce facteur de structure, cette méthode nous permettra dans les chapitres suivants d'étudier finement les évolutions structurales au sein des chaînes.

2.3.3.1 Facteur de structure d'une chaîne paracristalline

Les paracristaux sont définis comme étant des matériaux ayant un ordre à courte ou moyenne distance, mais perdant l'ordre à longue distance dans au moins une direction [125, 126] : dans le cadre du modèle que nous allons développer, les chaînes de fullerènes sont des paracristaux.

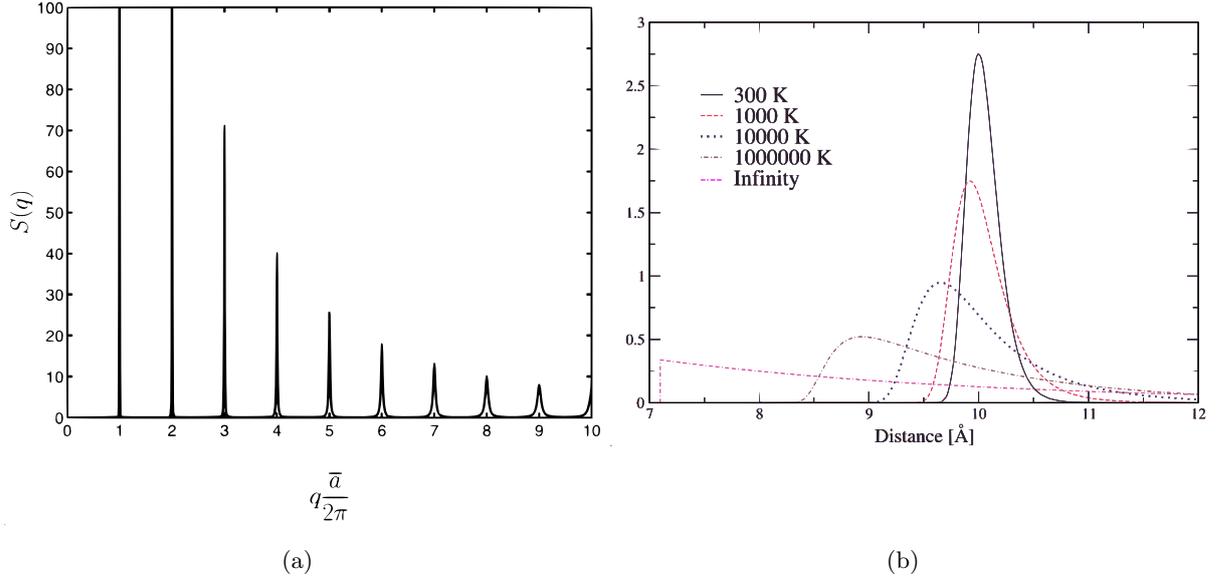


Fig. 2.10 – (a) Facteur de structure d’une chaîne infinie de fullerènes selon K. Michel et B. Verberck [39, 40]. Celui-ci n’est pas un peigne de Dirac comme dans le cas parfaitement cristallin vu dans le paragraphe précédent : si un ordre est bien présent à courte portée, celui-ci disparaît aux grandes distances. – (b) Fonction de corrélation de paire $G(z)$ le long d’une chaîne de fullerènes selon le modèle de Takahasi-Gürsey – *i.e.* probabilité de trouver une molécule en z si une molécule est présente en 0 – reproduit de la référence [36]. Lorsque la température augmente, la distribution devient asymétrique et la périodicité de la chaîne est perdue.

Considérons une chaîne 1D de diffuseurs espacés en moyenne de L . L’intensité diffractée est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $G(z)$ – qui est la probabilité de trouver un diffuseur à la distance z du diffuseur référence. Soit $g(z)$ la probabilité d’avoir un premier voisin en $z > 0$. On a :

$$g(z) = g_1(z) \quad \text{avec} \quad \int_0^{\infty} dz g(z) = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^{\infty} dz z g(z) = L$$

La probabilité d’avoir un second voisin en z – donc le premier voisin en y , et le suivant en $(z - y)$ – est alors :

$$g_2(z) = \int_0^{\infty} dy g(y)g(z - y) = (g * g)(z)$$

De même, la probabilité d’avoir un $n^{\text{ième}}$ voisin à la distance z est donc :

$$g_n(z) = \underbrace{(g * \dots * g)}_{(n-1) \text{ produits de convolution}}(z)$$

Par construction, $g_{-n}(z) = g_n(-z)$, et on obtient alors la fonction de distribution de paires totale $G(z)$:

$$\begin{aligned} G(z) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_n(z) \\ &= \delta(z) + \sum_{n=1}^{\infty} [g_n(z) + g_n(-z)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

L'intensité diffusée par un tel système est proportionnelle à la transformée de Fourier de cette fonction de distribution. Notons $\tilde{g}(Q) = TF[g(z)]$ la transformée de Fourier de $g(z)$, on a : $TF[g_n(z)] = [\tilde{g}(Q)]^n$, et $TF[g_n(-z)] = [\tilde{g}^*(Q)]^n$. On en déduit le facteur de structure $G(Q)$ de la chaîne paracristalline :

$$\begin{aligned}
 G(Q) &= TF[G(z)] \\
 &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} ([\tilde{g}(Q)]^n + [\tilde{g}^*(Q)]^n) \\
 &= 2 \Re \left[\sum_{n=0}^{\infty} \tilde{g}^n(Q) \right] - 1 \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \Re \left[\frac{1 - \tilde{g}^{N+1}(Q)}{1 - \tilde{g}(Q)} \right] - 1 \\
 &= \Re \left[\frac{1 + \tilde{g}(Q)}{1 - \tilde{g}(Q)} \right] - \lim_{N \rightarrow \infty} 2 \Re \left[\frac{\tilde{g}^{N+1}(Q)}{1 - \tilde{g}(Q)} \right] \tag{2.22}
 \end{aligned}$$

Étudions maintenant chacun des deux termes de l'équation (2.22). Notons tout d'abord $\tilde{g}(Q)$ en notation exponentielle, $\tilde{g}(Q) = \rho e^{i\gamma}$. On a dans ce cas :

$$\Re \left[\frac{1 + \tilde{g}(Q)}{1 - \tilde{g}(Q)} \right] = \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\gamma)} \tag{2.23}$$

Notons $\delta\tilde{g}(Q)$ le terme limite, on peut montrer que :

$$\begin{aligned}
 \delta\tilde{g}(Q) &= \lim_{N \rightarrow \infty} -2 \Re \left[\frac{\tilde{g}^{N+1}(Q)}{1 - \tilde{g}(Q)} \right] \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} -2 \Re \left[\frac{(1 - \rho e^{-i\gamma}) \rho^{N+1} e^{i\gamma(N+1)}}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(\gamma)} \right] \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin\left((2N+1)\frac{\gamma}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\gamma}{2}\right)} \rho^{N+1} \tag{2.24}
 \end{aligned}$$

S'il n'y avait pas le terme ρ^{N+1} , cette fonction tendrait vers un peigne de Dirac. Or, par construction, $\rho(Q) < 1$ si $Q \neq 0$ et $\rho(0) = 1$ ⁹ – sauf si $g(z)$ est un pic de Dirac, mais dans ce cas ce développement est inutile. Par conséquent, la présence de ce terme annule toutes les contributions à $\rho < 1$, et :

$$\delta\tilde{g}(Q) = 2\pi\delta(\gamma) \tag{2.25}$$

On en déduit donc le facteur de structure de la chaîne paracristalline, valable pour toute fonction de distribution $g(z)$ dont la transformée de Fourier s'écrit $\tilde{g}(Q) = \rho(Q)e^{i\gamma(Q)}$:

$$\boxed{G(Q) = \frac{1 - \rho^2(Q)}{1 + \rho^2(Q) - 2\rho(Q) \cos(\gamma(Q))} + 2\pi\delta(\gamma(Q))} \tag{2.26}$$

9. En effet, puisque $\tilde{g}(Q) = \int dx g(x)e^{iQx}$ et que $g(x) \geq 0$, $\tilde{g}(Q)$ est une fonction pic (*i.e.* un seul maximum local) et on a :

$$\begin{aligned}
 \int dx g(x) &= 1 = \int dx \int dQ \tilde{g}(Q)e^{-iQx} & |\tilde{g}(Q)| &= \left| \int dx g(x)e^{iQx} \right| \\
 &= \int dQ \tilde{g}(Q)\delta(Q) & &\leq \int dx |g(x)e^{iQx}| = \int dx |g(x)| = \int dx g(x) \\
 \Rightarrow g(Q=0) &= 1 & &\leq 1
 \end{aligned}$$

2.3.3.2 Intensité diffusée par une poudre de chaînes paracristallines

Pour déterminer l'intensité diffusée par une poudre de chaînes 1D paracristallines, nous devons maintenant considérer la projection du vecteur de diffusion \mathbf{Q} le long de $(0z)$. Par conséquent, le Q considéré précédemment devient un terme $Q_z = Q \cos \theta$, et nous devons intégrer numériquement :

$$\begin{aligned}
 I(Q) &\propto \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} d\theta d\phi S_{C_{60}}^2(Q) G(Q_z) \sin \theta \\
 &\propto \frac{1}{2} \int_{-1}^1 -d(\cos \theta) S_{C_{60}}^2(Q) G(Q \cos \theta) \\
 &\propto \frac{1}{2} S_{C_{60}}^2(Q) \int_{-1}^1 d\zeta \left(\frac{1 - \rho^2(Q\zeta)}{1 + \rho^2(Q\zeta) - 2\rho(Q\zeta) \cos(\gamma(Q\zeta))} + 2\pi\delta(\gamma(Q\zeta)) \right) \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

Dans le cas des peapods, il faudra remplacer le second terme de l'équation (2.9) par cette équation (2.27) pour obtenir l'intensité diffusée totale.

2.3.3.3 Application au cas gaussien

Une application simple de ce modèle est celle d'une interaction harmonique, résultant en une probabilité de présence de premier voisin gaussienne, *i.e.* $g(z) = e^{-\frac{(z-L)^2}{2\sigma^2}} / \sigma\sqrt{2\pi}$, dont la transformée de Fourier est aussi une gaussienne, définie par $\tilde{g}(Q) = e^{-\frac{Q^2\sigma^2}{2}} e^{-iQL}$. Selon ce modèle, le paramètre σ^2 n'est autre que le déplacement carré moyen $\langle u^2 \rangle$ des diffuseurs autour de leur position d'équilibre L . Cette expression vérifie bien $\rho(Q) = e^{-\frac{Q^2\sigma^2}{2}} < 1$ sauf en 0 où $\rho(0) = 1$, et $\gamma(Q) = QL$. Par conséquent, on retrouve l'expression classique [5, 39, 40, 51, 125, 126] :

$$G(Q) = \frac{1 - e^{-Q^2\sigma^2}}{1 + e^{-Q^2\sigma^2} - 2e^{-\frac{Q^2\sigma^2}{2}} \cos(QL)} + \frac{2\pi}{L} \delta(Q) \quad (2.28)$$

La Fig. 2.11 montre les fonctions $G(Q)$ (eq. (2.26)) et $I(Q)$ (eq. (2.27)) dans le cas d'un tel paracristal gaussien, pour différentes valeurs de σ . La Fig. 2.11(a) montre que plus σ est petit, plus la distribution se rapproche du peigne de Dirac, ce qui a pour conséquence une diffraction présentant une discontinuité en $Q = 2\pi/L$ (Fig. 2.11(b)) – comme cela est observé dans le cas d'une chaîne cristalline infinie (eq. (2.9) et Fig. 2.5). Pour des valeurs non nulles de σ , le facteur de structure d'une telle chaîne est similaire à celui d'un liquide, la largeur des pics augmentant avec Q et $G(Q)$ tendant vers 1 quand Q tend vers l'infini.

2.3.4 Discussion sur la détermination de la structure des chaînes

Nous avons montré que nous sommes capables de reproduire les diagrammes de diffraction de divers échantillons de peapods, et donc d'en déduire leurs caractéristiques globales – taille des faisceaux, taux de remplissage, dispersion en diamètres de tubes, etc. . .

Or en réalité, nous sommes plus particulièrement intéressés par la diffusion provenant des seules chaînes de fullerènes. Donc dans nos expériences, nous devons maximiser le signal qui leur correspond et être capables d'en extraire précisément la distance inter- C_{60} moyenne, ainsi que

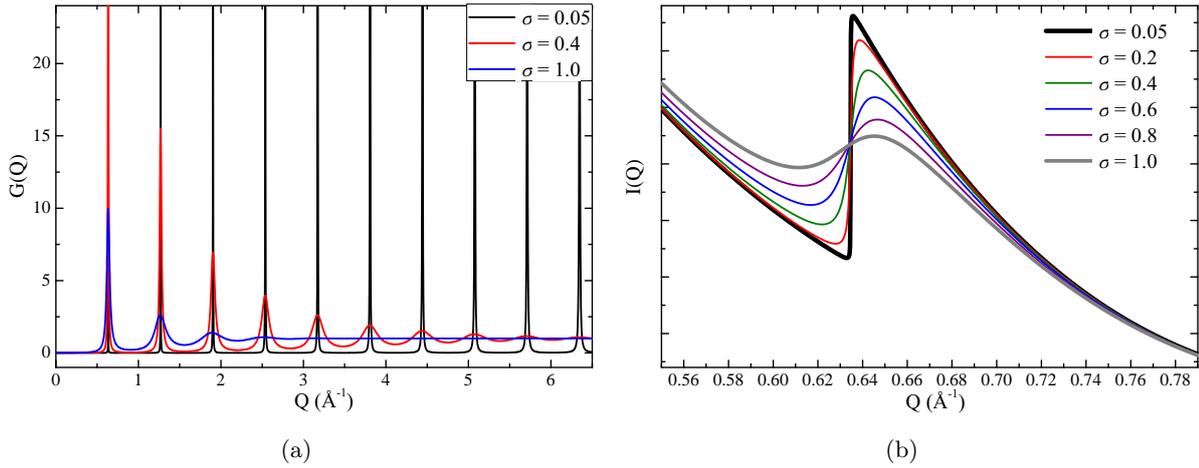


Fig. 2.11 – (a) $G(Q)$ dans le cas gaussien pour différentes valeurs de σ (données en \AA) et $L = 9.9 \text{ \AA}$. – (b) Intensité diffractée par une poudre de chaînes paracrystallines gaussiennes pour différentes valeurs de σ et $L = 9.9 \text{ \AA}$.

d'autres caractéristiques :

- Pour maximiser le signal, nous utiliserons des échantillons orientés et nous nous placerons en configuration transmission, comme nous venons de le voir.

- Pour l'extraction des caractéristiques des chaînes, la Fig. 2.11(b) est instructive : dans ces simulations d'intensité diffractées par des chaînes paracrystallines gaussiennes, la distance inter- C_{60} reste constante et seul le paramètre σ varie. Or nous voyons sur cette figure que la position du maximum du pic évolue, alors que ce n'est pas le cas du point d'inflexion du côté gauche du pic. De plus, on voit que plus le paramètre σ (et donc la température) est grand, plus la pente au point d'inflexion est faible. Le résultat restera le même pour toute autre fonction de distribution.

En conséquence, lorsque nous chercherons à déterminer précisément la distance inter- C_{60} , nous devons chercher la position du point d'inflexion du côté gauche du pic – cela se fait en cherchant le maximum local dans la dérivée du signal – ainsi que la valeur de la pente en ce point. Ces deux paramètres nous donneront respectivement accès à la distance inter- C_{60} moyenne ainsi que des informations sur les fluctuations thermiques au sein des chaînes.

2.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons vu en quoi consiste une mesure de diffraction et comment traiter les données de ces expériences.

Nous avons ensuite développé différents modèles nous permettant d'interpréter les données de diffraction par différents types d'échantillons de peapods, *i.e.* par :

- Une poudre
- Une poudre avec ordre à 3D des chaînes de fullerènes
- Un buckypaper
- Des chaînes paracrystallines

Ces outils théoriques et expérimentaux vont nous permettre de suivre l'évolution structurale des chaînes de fullerènes dans les peapods en fonction de la température.

3

Observation expérimentale de la dynamique des peapods

Sommaire :

3.1	Introduction	64
3.2	Observation de la dynamique des fullerènes	65
3.2.1	Rappels sur les transitions de phases des fullerènes	65
3.2.2	Observation de la densité d'état généralisée des fullerènes	66
3.2.3	Observation de la dynamique intermoléculaire des fullerènes	67
3.3	La diffusion inélastique des neutrons	69
3.3.1	Généralités	69
3.3.2	Différents spectromètres pour différentes dynamiques	72
3.3.2.1	Spectromètres à temps de vol – IN4C, IN5 et TOFTOF	73
3.3.2.1.a	Hybrides – IN4C	73
3.3.2.1.b	Temps de vol-temps de vol – IN5 et TOFTOF	74
3.3.2.2	Spectromètre à écho de spins – IN11	75
3.4	Application à l'observation de la dynamique des peapods	76
3.4.1	Observation des rotations des fullerènes	76
3.4.1.1	Principe de l'expérience	76
3.4.1.2	Traitement des données	78
3.4.2	Observation des translations des fullerènes	79
3.4.2.1	Principe de l'expérience	79
3.4.2.2	Traitement des données	81
3.5	Résumé	84

3.1 Introduction

Dans le domaine des composés à base de nanotubes, les spectroscopies optiques – Raman en particulier – ont été largement utilisées [104]. Ces dernières permettent d’extraire une grande quantité d’informations concernant non seulement la dynamique et la structure des échantillons, mais aussi leurs propriétés électroniques – notamment grâce au caractère résonnant du processus de diffusion Raman. Ce dernier a récemment pris une dimension exceptionnelle dans les études portant sur les nanotubes de carbone et sur le graphène, car il permet de ”photo-sélectionner” un objet unique, et donc d’observer des comportements individuels [127]. La diffusion inélastique des neutrons (DIN) apparaît donc comme une technique marginale dans l’étude de la dynamique des nanotubes de carbone. Néanmoins, elle apporte des informations uniques dans le domaine des vibrations moléculaires, car elle permet d’observer tous les modes du fait de l’absence de règles de sélection.¹ En outre, dans le domaine des excitations de réseau à basse fréquence, elle permet de sonder un grand domaine du réseau réciproque (courbes de dispersion), contrairement aux techniques de spectroscopie optique qui concentrent l’information accessible au voisinage du point Γ .

La DIN s’est aussi révélée une technique particulièrement puissante pour l’étude des systèmes hôtes-invités, où la présence de deux sous-réseaux couplés se traduit par l’apparition d’excitations exotiques et de modes de diffusion qui n’existent pas dans des systèmes cristallins classiques. C’est le cas dans les quasi-cristaux par exemple [128], mais aussi dans certaines phases incommensurables [129–131]. De plus, la DIN a été (et reste) largement utilisée dans le domaine des fullerènes [132–134], des fullerides et des endofullerènes [135, 136], car elle permet l’observation aisée de la dynamique de la molécule de C_{60} (notamment la rotation) par la mesure de spectres intenses et caractéristiques. La sonde neutronique apparaît donc particulièrement adaptée à l’étude de la dynamique spécifique des fullerènes encapsulés dans les nanotubes de carbone [45, 137, 138].

Ce chapitre vise à décrire l’emploi de la DIN pour l’observation de la dynamique *des seules chaînes de fullerènes confinées*. Nous allons donc focaliser notre attention sur les signatures spectrales des différentes dynamiques caractéristiques des fullerènes C_{60} dans ce domaine, puis nous les discuterons en comparaison avec celles qui leur sont équivalentes dans la phase cristalline du C_{60} . Ce chapitre est organisé en trois parties distinctes :

- Dans un premier temps, nous ferons un rappel sur les transitions de phases qui ont lieu dans les fullerènes C_{60} , en insistant sur ce que ces transitions impliquent sur la dynamique des molécules et donc sur les modifications spectrales observées par DIN. Nous verrons que la rotation des molécules, très visible en diffusion neutronique, est un paramètre très sensible à l’environnement local des C_{60} . Nous verrons aussi que les excitations de réseau, les phonons et les librations, apparaissent dans un domaine de fréquence bien séparé des vibrations moléculaires (modes internes) et sont observées pour des fréquences inférieures à 8 meV.

1. Seules seront observables les vibrations impliquant une modification du tenseur de polarisabilité du matériau pour la diffusion Raman, ou une modification du moment dipolaire du matériau pour l’infrarouge.

- Dans un deuxième temps, nous introduirons certaines notions sur la DIN, en insistant sur ce qu'elle a de spécifique par rapport aux autres types de spectroscopies.

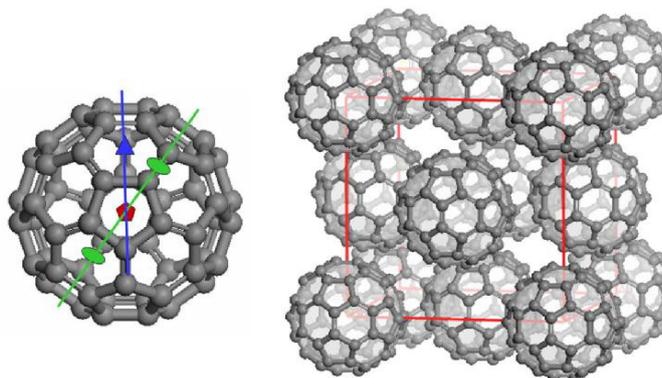
- Enfin, nous verrons comment extraire les informations concernant les mouvements de rotation et de translation des fullerènes le long des chaînes dans les peapods.

3.2 Observation de la dynamique des fullerènes

3.2.1 Rappels sur les transitions de phases des fullerènes

Forme allotropique du carbone découverte en 1985 par H. Kroto [55], les fullerènes sont formellement des molécules tridimensionnelles fermées de formule C_{2n} . La structure moléculaire du C_{60} est un icosaèdre tronqué comportant 20 hexagones et 12 pentagones, avec un atome de carbone à chaque sommet. La molécule de C_{60} est hautement symétrique (Fig. 3.1) : elle comporte 6 axes d'ordre 5 qui connectent les centres de deux pentagones diamétralement opposés, 10 axes d'ordre 3 connectant les centres de deux hexagones opposés, et 15 axes d'ordre 2 liant les centres de deux doubles liaisons opposées – il y a 60 simples liaisons et 30 doubles liaisons dans un C_{60} .

Fig. 3.1 – *Gauche* : Représentation schématique d'un C_{60} et d'axes de symétrie 5 (pentagone rouge), de symétrie 3 (triangle bleu) et de symétrie 2 (ovale vert). – *Droite* : Les molécules de C_{60} s'arrangent aux sommets et sur les faces d'une maille cubique simple. Les orientations représentées ici ne correspondent à aucune phase stable.



Le diagramme de phases des fullerènes a été extensivement étudié de manière à la fois théorique et expérimentale [132–134, 139–145] ; il peut se résumer ainsi :

À température ambiante, les C_{60} cristallisent selon une maille cubique à faces centrées $Fm\bar{3}m$, ce qui signifie que les molécules de C_{60} sont aléatoirement orientées d'un site à l'autre. Les expériences de RMN et de diffusion quasi-élastique des neutrons montrent qu'elles sont animées d'un mouvement de rotation isotrope quasi-libre. Le terme "quasi-libre" est utilisé car l'étude des modulations de la diffusion diffuse sur monocristaux a montré que les rotations des C_{60} étaient en réalité corrélées entre molécules voisines [144, 146, 147]. Dans la phase haute température, les molécules de C_{60} peuvent néanmoins être avantageusement modélisées par des sphères de densité homogène. Lorsque la température est abaissée en dessous de 255 K, le cristal de C_{60} subit une transition de phase du premier ordre, de type "ordre-désordre", et sa structure devient une phase cubique simple $Pa\bar{3}$. Dans cette phase basse température, les molécules adoptent en moyenne deux orientations, nommées P et H, où une double liaison sur une molécule d'un C_{60} fait respectivement face à un Pentagone ou à un Hexagone d'atomes de carbone sur la molécule voisine. Les mouvements de rotations quasi-libres des molécules sont alors remplacés par des oscillations périodiques autour de ces orientations moyennes – des librations. De plus, les orientations P et H étant des minimums d'énergie potentielle, les molécules peuvent passer d'une

orientation à une autre par des sauts [144]. Cependant, l'orientation P étant le minimum absolu, la proportion d'orientations P augmente à mesure que la température baisse. À partir de 85 K, l'énergie thermique n'est plus suffisante pour passer la barrière de potentiel entre les deux orientations, les réorientations sont donc gelées. Cette transition est analogue à une transition vitreuse, et on parlera de "transition vitreuse orientationnelle". Enfin, remarquons que la mise en ordre orientationnelle à 255 K entraîne une contraction du réseau de l'ordre de 0.5%. Il a été montré que cette contraction reflète le fort couplage rotation-translation dans ce système, et que c'est ce terme dans l'hamiltonien qui est le moteur de la transition [139, 145].

Ainsi, les transitions de phases dans le C_{60} sont étroitement liées aux différentes dynamiques des molécules. Or, à différentes dynamiques correspondent différentes gammes en énergie, et par conséquent l'utilisation d'un éventail d'instruments, chacun étant optimisé dans une gamme d'énergie différente, est nécessaire pour une étude globale du comportement dynamique des C_{60} . Nous allons maintenant décrire comment observer expérimentalement ces diverses dynamiques, ce qui nous permettra d'introduire certaines notions (qui seront notées en italique) ayant trait à la diffusion inélastique des neutrons (DIN), notions que nous expliciterons dans la section suivante.

3.2.2 Observation de la densité d'état généralisée des fullerènes

Dans un cristal moléculaire, les modes intramoléculaires, qui mettent en jeu des déformations des liaisons inter-atomiques (covalentes), apparaissent à des énergies élevées, de l'ordre de la centaine de meV. Au contraire, les modes intermoléculaires doivent apparaître à des énergies assez basses (de l'ordre du meV), puisqu'ils impliquent des mouvements de rotation ou de translation des molécules dans leur ensemble (interaction van der Waals).

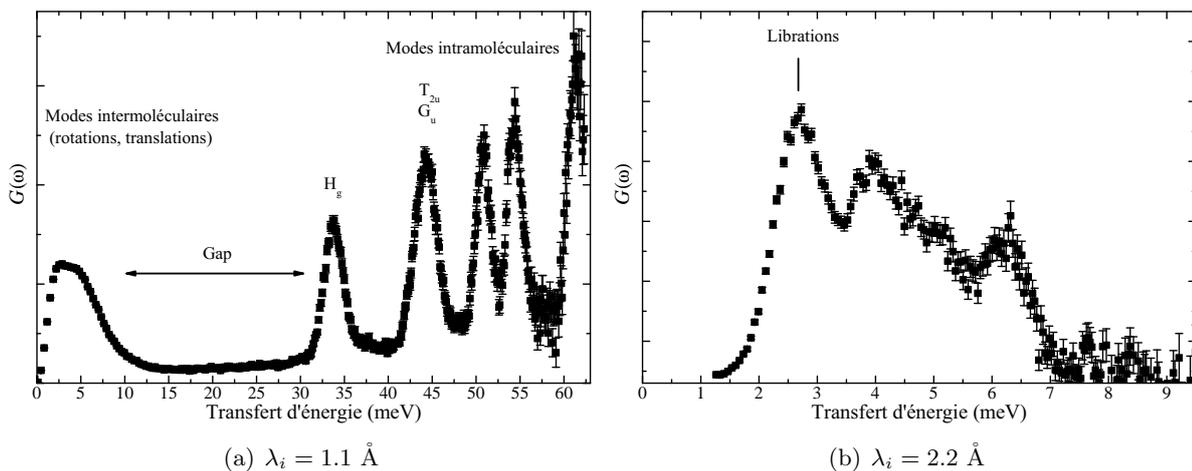


Fig. 3.2 – Densité d'état d'une poudre de C_{60} mesurée à 100 K sur IN4C avec des neutrons incidents de longueur d'onde 1.1 Å (a) et à 2.2 Å (b). Il existe une nette séparation, ou *gap*, entre les modes intermoléculaires à basse énergie et les modes intramoléculaires aux plus hautes fréquences. L'emploi d'une longueur d'onde incidente plus grande (énergie plus faible) permet de gagner en résolution aux petits transferts d'énergie mais diminue l'extension de la gamme des énergies accessibles.

L'observation de la *densité d'état généralisée de phonons* $G(\omega)$ peut être réalisée sur différents instruments. Des *spectromètres à temps de vol* tel IN4C à l'ILL permettent une mesure de $G(\omega)$

sur une large gamme en énergie du côté annihilation de phonons, l'énergie maximale atteignable dépendant de la température. Pour une étude à basse température, les mesures sont limitées du côté création de phonons par l'énergie des neutrons incidents (Fig. 3.2), mais ils permettent d'adapter la résolution expérimentale au domaine énergétique étudié.

Le C_{60} est un cristal moléculaire modèle puisqu'il existe une très nette séparation (d'environ 20 meV) entre les modes intermoléculaires (comprenant les modes de translation et de rotation des molécules) et les modes intramoléculaires, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 3.2 représentant la densité d'états du C_{60} , avec deux résolutions différentes. Notons que le premier mode intramoléculaire est le mode H_g à 33 meV, mode impliquant une déformation dynamique de la forme des molécules.

3.2.3 Observation de la dynamique intermoléculaire des fullerènes

La description que nous avons faite des mouvements intermoléculaires des C_{60} peut se retrouver grâce à des mesures de DIN. Le carbone étant un diffuseur purement *cohérent*, la DIN par des échantillons carbonés résulte en un *facteur de structure dynamique* $S(Q, \omega)$ modulé à la fois en énergie et en vecteur de transfert Q . Le signal correspondant aux mouvements de rotations des C_{60} est large d'environ 3 meV (à 3.3 \AA^{-1}) et contient deux pics d'intensité autour de $Q = 3.3 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 5.8 \text{ \AA}^{-1}$. Par conséquent, l'étude par DIN des rotations dans le C_{60} nécessite l'emploi d'un spectromètre à neutrons thermiques tel IN4C, ce qui permet d'obtenir des cartes $S(Q, \omega)$ comme celles représentées Fig. 3.3(a).

Au dessus de la transition ordre-désordre à 255 K, on observe un signal diffus dans les diffractogrammes [133], signal qui est caractéristique d'un désordre. La Fig. 3.3(a) représente le facteur de structure dynamique d'une poudre de C_{60} mesuré au dessus et en dessous de la mise en ordre orientationnelle à 255 K. La diffusion rotationnelle des C_{60} résulte en un signal quasi-élastique lorentzien, typique d'une dynamique diffusive. La structure en Q de ce signal, représentée Fig. 3.3(d), est caractéristique d'une rotation quasi-isotrope continue des molécules [132], et reproduit le signal diffus observé en diffraction [133, 146].

Dans la phase ordonnée ($T < 255 \text{ K}$), le signal quasi-élastique est perdu au profit d'un signal inélastique caractérisé par un pic situé à 2.5 meV et possédant une dépendance en Q similaire à celle du signal quasi-élastique. Ce pic, appelé "pic des librations" ou "libron" dans la suite de ce manuscrit, est caractéristique des oscillations périodiques des molécules de C_{60} autour d'orientations préférentielles dans la phase ordonnée (H ou P). La fréquence de ce pic est très sensible à l'environnement local (symétrie du site) de la molécule. Ainsi, la fréquence du libron de la configuration H est légèrement inférieure à celle de la configuration P. Il s'en suit que l'évolution du pic des librations en dessous de la température T_c (Fig. 3.3(b)) est due à l'évolution de la population entre ces deux orientations (Fig. 3.3(c)). Une telle évolution n'est par exemple pas observée dans le fullerène-cubane où la distance inter- C_{60} est plus élevée, ce qui suggère que les orientations des fullerènes sont toutes équivalentes d'un point de vue énergétique [148].

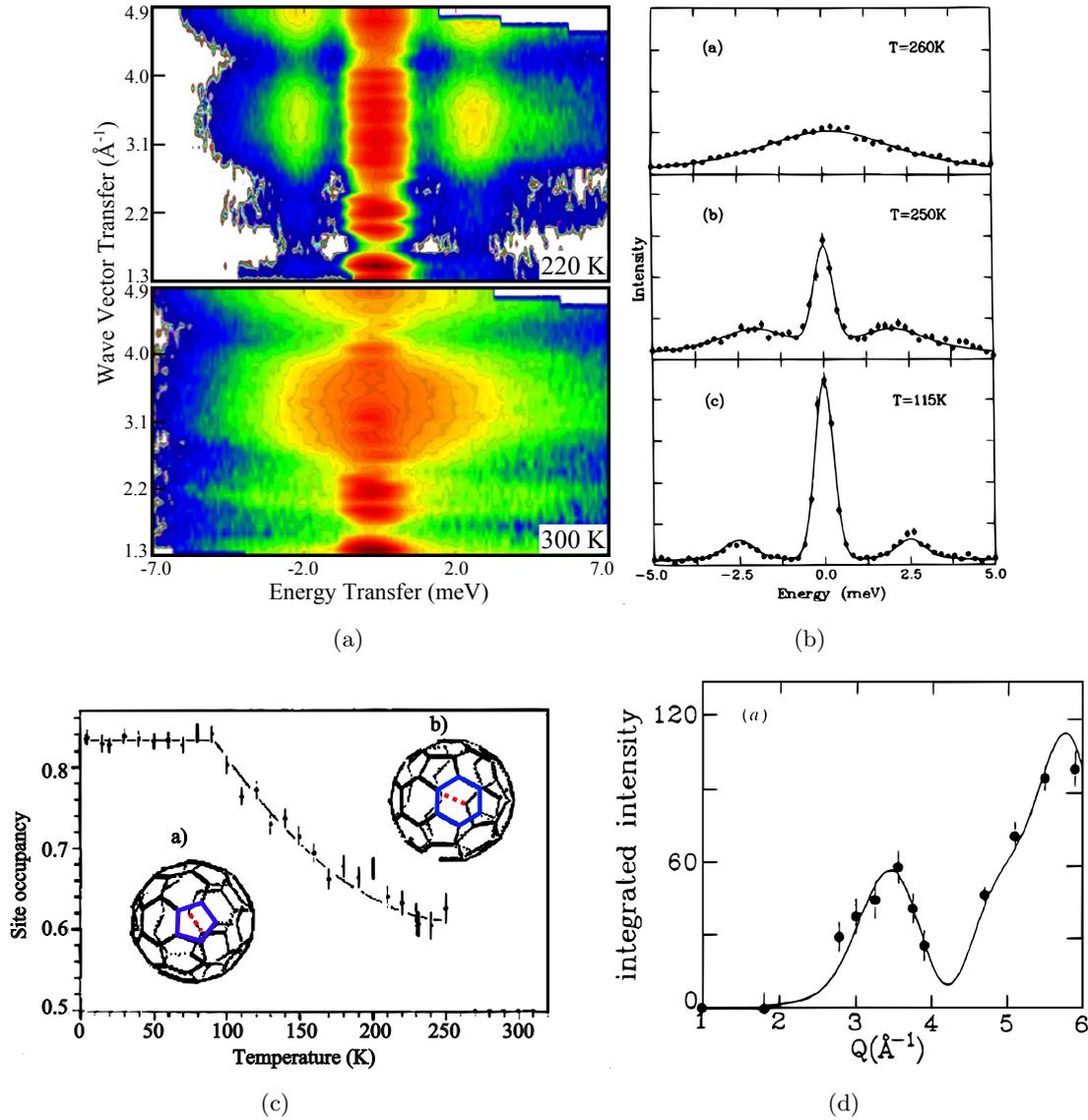


Fig. 3.3 – (a) Cartes $S(Q, \omega)$ mesurées sur IN4C à partir d’une poudre de fullerènes C_{60} à 300 K et à 220 K. Le signal quasi-élastique à température ambiante, typique de mouvements diffusifs, devient un signal inélastique sous $T_c = 255 \text{ K}$. Ce signal possède une structure en Q , ce qui est la signature de la structure d’un diffuseur cohérent. – (b) Coupes à $Q = 5.65 \text{ \AA}^{-1}$ du signal $S(Q, \omega)$ pour différentes températures. Reproduit de la référence [133]. – (c) Évolution en température du taux d’occupation des orientations P (a) et H (b), reproduit de la référence [149]. – (d) Intégration en énergie du signal $S(Q, \omega)$ à 300 K, reproduit de la référence [132].

Dans ce rappel sur les transitions de phases des C_{60} , nous avons introduit la notion de densité d’état généralisée et facteur de structure dynamique, spectromètres temps de vol, diffuseur cohérent... Avant de décrire la façon dont nous pouvons observer la dynamique dans les peapods, nous allons tout d’abord éclaircir ces notions et décrire le fonctionnement des spectromètres que nous avons utilisés au cours de ce travail de thèse.

3.3 La diffusion inélastique des neutrons

Dans cette section, il n'est pas question de développer toute la théorie de la diffusion inélastique des neutrons, mais de fournir au lecteur non familier de ces techniques les éléments de base à la compréhension de la suite. Le lecteur intéressé désirant approfondir ses connaissances pourra se reporter aux références [114, 150–153].

3.3.1 Généralités

La quantité observable lors d'une mesure de diffusion neutronique est la section efficace de diffusion $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E}$, qui n'est autre que le nombre de neutrons ayant atteint l'échantillon avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_i et qui ont été diffusés selon l'angle solide $\Omega \pm \partial \Omega$ avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_f et une énergie $E \pm \partial E$. Cette quantité est séparable en ses parties *cohérentes* et *incohérentes* provenant de l'interaction particulière entre les neutrons et les noyaux :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{coh} + \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} S(Q, \omega) \quad (3.1)$$

où $S(Q, \omega)$ est le facteur de structure dynamique total du système, *i.e.* la transformée de Fourier spatio-temporelle de la fonction de corrélation de paires dépendant du temps, $G(\mathbf{r}, t)$.

Éclaircissons maintenant la notion de cohérence et d'incohérence en diffusion neutronique [153]. Lorsqu'un neutron interagit avec un noyau, il est soit absorbé soit diffusé par celui-ci – la diffusion pouvant donner lieu à une variation de son énergie et de sa direction. La "faible" énergie des neutrons froids ou thermiques – *i.e.* trop faible pour provoquer des excitations internes du noyau ou des couches électroniques – les rend sensibles aux déplacements des noyaux, et c'est ce phénomène qui est à l'origine de la diffusion inélastique. La diffusion neutron-noyau est caractérisée par une *longueur de diffusion*, b , qui peut être complexe pour un isotope absorbant, et qui quantifie la capacité d'un isotope à interagir avec un neutron. L'interaction neutron-noyau dépend de l'état de spin total $\mathbf{J} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$ du système (où \mathbf{I} est le spin du noyau et \mathbf{S} celui du neutron). Pour un isotope i donné, la moyenne statistique des longueurs de diffusion prise sur tous les états de spin est appelée longueur de diffusion *cohérente*, $b_i^{coh} = \bar{b}_i$. On définit la longueur de diffusion *incohérente* comme l'écart quadratique moyen des longueurs de diffusion à leur moyenne, $b_i^{inc} = \sqrt{\overline{b_i^2} - \bar{b}_i^2}$ – les sections efficaces σ étant définies par $\sigma = 4\pi b^2$. Les longueurs de diffusion cohérente et incohérente varient donc d'une espèce chimique à l'autre, mais aussi d'un isotope à l'autre au sein d'une même espèce. À moins que $\bar{b}_i^2 = \overline{b_i^2}$,² un isotope i donné a une longueur de diffusion incohérente non nulle car les états de spins des noyaux et des neutrons sont *a priori* distribués au hasard,³ et donc tous les états de spin total \mathbf{J} sont également probables. De plus, du fait de la distribution statistique naturelle des isotopes d'un même atome, les atomes possèdent généralement une longueur de diffusion incohérente non nulle (si l'on considère un atome comme étant la moyenne statistique de ses isotopes), ce qui peut

2. Ce qui arrive lorsque les numéros atomiques A et Z sont pairs [153] (comme ^4H , ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne . . .) car pour ces isotopes le spin nucléaire est nul.

3. Il est envisageable de changer cette distribution en appliquant un fort champ magnétique au système, ce qui résulterait en une levée de dégénérescence des états de spins nucléaires et donc un changement de la longueur de diffusion incohérente. De plus, si la diffusion incohérente est due uniquement aux spins nucléaires, les neutrons polarisés peuvent être employés pour la séparer de la diffusion cohérente.

être changé en enrichissant un échantillon en un isotope particulier. En résumé, la diffusion incohérente peut donc avoir deux origines : incohérence de spin et/ou incohérence isotopique.

Les diffusions cohérente et incohérente sont de natures profondément différentes. Un système hypothétique dans lequel chaque atome aurait la même longueur de diffusion \bar{b} donnerait lieu à une diffusion purement cohérente. Cela serait par exemple le cas d'un système composé uniquement de ^{12}C , car il n'y aurait ni incohérence isotopique (un seul isotope) ni incohérence de spin (le spin du noyau est nul). Le neutron interagirait alors de la même manière avec chaque diffuseur, ce qui donnerait lieu à des phénomènes d'interférences (constructives et destructives). La diffusion incohérente est celle qui s'ajoute à la diffusion cohérente pour obtenir la diffusion du système réel. Les écarts à la moyenne étant distribués au hasard, ils ne peuvent être à l'origine de phénomènes d'interférences.

Ainsi, $G_{coh}(\mathbf{r}, t)$ est la probabilité de trouver une molécule à la position (\mathbf{r}, t) si *une autre molécule ou elle même* était en $(\mathbf{0}, 0)$: cette fonction d'auto-corrélation de paires est caractéristique de la structure et de la dynamique de l'échantillon. Quant à $G_{inc}(\mathbf{r}, t)$, elle est une fonction d'auto-corrélation *propre*, définissant la probabilité de trouver une molécule à la position (\mathbf{r}, t) si *cette même molécule* était en $(\mathbf{0}, 0)$.

Dans le cas d'un cristal harmonique de dimension D ($= 1, 2$ ou 3) ne contenant qu'un seul type de diffuseurs (N par maille de volume V), et en ne considérant que la diffusion à 1 phonon, on peut montrer que les facteurs de structure dynamiques *inélastiques* cohérent et incohérent prennent la forme [153] :

$$\begin{aligned}
 S_{coh}^{inél}(\mathbf{Q}, \omega) &\propto \frac{(2\pi)^D}{V} \sum_n \sum_{i, \mathbf{k}_p} \frac{|F_i^{coh}(\mathbf{Q}|\mathbf{k}_p)|^2}{m\omega_{i, \mathbf{k}_p}} \left[(1 + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p})) \delta(\mathbf{k}_p - (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega - \omega_{i, \mathbf{k}_p}) \right. \\
 &\quad \left. + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) \delta(\mathbf{k}_p + (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega + \omega_{i, \mathbf{k}_p}) \right] \\
 \text{avec : } |F_i^{coh}(\mathbf{Q}|\mathbf{k})|^2 &= \sigma_{coh} \left| \sum_j e^{-W_j(\mathbf{Q})} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i(j|\mathbf{k}_p)) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2 \\
 S_{inc}^{inél}(\mathbf{Q}, \omega) &\propto \frac{(2\pi)^D}{V} \sum_{i, \mathbf{k}_p} \frac{|F_p^{inc}(\mathbf{Q})|^2}{m\omega_{i, \mathbf{k}_p}} \left[(1 + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p})) \delta(\omega - \omega_{i, \mathbf{k}_p}) + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) \delta(\omega + \omega_{i, \mathbf{k}_p}) \right] \\
 \text{avec : } |F_i^{inc}(\mathbf{Q})|^2 &= \sigma_{inc} \sum_j e^{-2W_j(\mathbf{Q})} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i(j|\mathbf{k}_p)|^2
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

où les diffuseurs de masse m sont situés aux positions \mathbf{R}_j dans l'espace réel, où \mathbf{Q} est le vecteur d'onde du neutron et \mathbf{k}_p le p -ième vecteur d'onde de la zone de Brillouin (p prenant N valeurs différentes), ω_{i, \mathbf{k}_p} la pulsation de la i -ème branche de phonon associée au vecteur d'onde \mathbf{k}_p , $\mathbf{e}_i(j|\mathbf{k}_p)$ le vecteur unitaire indiquant la direction du mouvement de l'atome j participant au phonon (i, p) , et $n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) = \left(e^{\beta \hbar \omega_{i, \mathbf{k}_p}} - 1 \right)^{-1}$ le facteur de population de Bose du phonon (i, p) . $F_i(\mathbf{Q}|\mathbf{k}_p)$ est le facteur de structure de la branche i du phonon de vecteur d'onde \mathbf{k}_p , les \mathbf{Q}_n sont des nœuds du réseau réciproque et $W_j(\mathbf{Q})$ le terme de Debye-Waller. Le terme $(1 + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p})) \delta(\omega - \omega_{i, \mathbf{k}_p})$ correspond à la création d'un phonon à la fréquence ω_{i, \mathbf{k}_p} , et le terme $n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) \delta(\omega + \omega_{i, \mathbf{k}_p})$ à son annihilation : si l'on peut donc toujours créer des phonons d'énergie inférieure ou égale aux neutrons incidents (diffusion Stokes), l'annihilation d'un phonon est dépendante de son existence. À basse température le signal sera par conséquent très faible du côté $\omega < 0$ (diffusion anti-Stokes).

Les expressions des facteurs de structure des phonons $F_i^{coh}(\mathbf{Q}|\mathbf{k}_p)$ et $F_i^{inc}(\mathbf{Q})$ contiennent une des seules "règles de sélection" de la diffusion inélastique des neutrons : seuls les phonons vérifiant $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i \neq 0$ seront observables, et nous verrons dans la section suivante que cela a son importance dans l'étude des peapods.

La seconde règle de sélection de la DIN différencie la diffusion cohérente de l'incohérente : la diffusion cohérente contient des termes $\delta(\mathbf{k}_p \pm (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n))$, qui assurent la conservation de l'impulsion, et ont pour conséquence que la diffusion cohérente n'aura lieu qu'au voisinage d'une branche de dispersion. L'absence de tels termes dans la diffusion incohérente fait que cette dernière mesure une densité d'états.

On voit dans l'expression (3.2) que le terme $F_i^{coh}(\mathbf{Q}|\mathbf{k}_p)$ contient une dépendance en \mathbf{Q} absente du terme incohérent. En pratique, cela signifie que l'intensité diffusée par un diffuseur cohérent sera modulée en \mathbf{Q} , et cette modulation sera caractéristique de la structure de l'échantillon. Quant au signal incohérent, il évoluera en $Q^2 e^{-2W_j(\mathbf{Q})}$ et son intensité sera pondérée par σ_{inc} : il est donc souvent aisé de différencier les deux types de diffusion, comme on peut le voir sur la Fig. 3.4 montrant une carte $S(\mathbf{Q}, \omega)$ mesurée sur un échantillon de fullerène-cubane $C_{60} \cdot C_8H_8$, qui contient des diffuseurs cohérents (C) et incohérents (H). Nous voyons sur cette figure que la forme en \mathbf{Q} des signaux cohérents et incohérents sont différentes. De plus, l'intensité de l'incohérent domine le spectre car $\sigma_{inc}^H \simeq 80$ barns, $\sigma_{coh}^H \simeq 1.7$ barns, et $\sigma_{coh}^C \simeq 5.5$ barns et $\sigma_{inc}^C \simeq 10^{-3}$ barns.

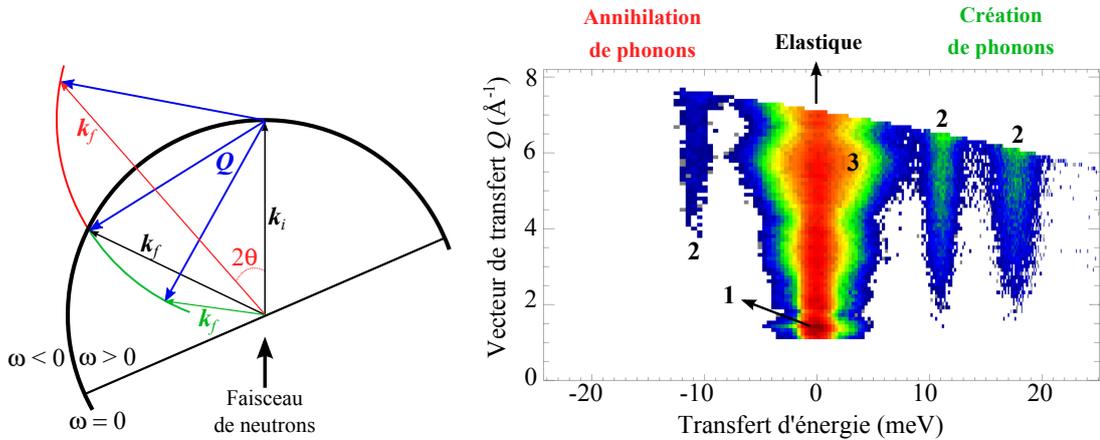


Fig. 3.4 – *Gauche* : Schéma représentatif d'une expérience de diffusion inélastique des neutrons. *Droite* : Facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ d'une poudre de fullerène-cubane $C_{60} \cdot C_8H_8$ mesuré sur le spectromètre IN4C. Le faisceau de vecteur d'onde connu \mathbf{k}_i est diffusé selon \mathbf{k}_f . Si les normes des deux vecteurs sont égales, la diffusion est élastique ($\omega = 0$) et donne lieu à la bande intense sur la carte $S(\mathbf{Q}, \omega)$ – la zone particulièrement intense notée 1 dans la bande élastique est un pic de Bragg. Dans le cas où $k_f > k_i$, les neutrons sont diffusés avec une vitesse plus grande que leur vitesse initiale et arrivent avant les neutrons élastiques, ils ont annihilé des phonons. Si $k_f < k_i$, les neutrons ont créé des phonons et sont diffusés avec une plus petite vitesse, ils arrivent donc aux détecteurs après les neutrons élastiques. Les zones notées 2 pointent des pics inélastiques dont la forme en \mathbf{Q} et la forte intensité indiquent qu'ils correspondent à des phonons provenant d'un diffuseur incohérent, *i.e.* les hydrogènes attachés aux cubanes. La zone notée 3 est appelée "quasi-élastique" et correspond aux mouvements de très basse fréquence, *i.e.* généralement à des mouvements diffusifs. Ici, les modulations en \mathbf{Q} du quasi-élastique et la faible intensité du signal par rapport aux pics inélastiques indiquent qu'il concerne un diffuseur cohérent : il caractérise en effet les rotations isotropes des C_{60} [148].

Dans la suite, pour décrire la dynamique du système nous utiliserons indifféremment le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$, la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(Q, \omega)$ et la densité d'états généralisée $G(Q, \omega)$. Ces trois fonctions sont équivalentes et sont adaptées à la description de différentes gammes en énergie.

La densité d'état généralisée, $G(Q, \omega)$, est reliée au facteur de structure dynamique par la relation :

$$G(Q, \omega) = \frac{S(Q, \omega)}{Q^2} \frac{\omega}{n_{\pm}(\omega, T)} \quad (3.3)$$

où $n_{\pm}(\omega, T)$ correspond au facteur de population du côté création ou du côté annihilation. Cette fonction est adaptée à l'observation des excitations vibrationnelles de toutes énergies dans les échantillons, puisqu'elle correspond à un comptage (pondéré par $\sigma^{\alpha}/m_{\alpha}$) du nombre de modes dans un intervalle $d\omega$. Cependant, pour la description de vibrations de basse fréquence ou de signaux quasi-élastiques (mouvements diffusifs lents), on lui préférera la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(Q, \omega)$, définie comme étant la partie imaginaire de la fonction de réponse divisée par la fréquence. Elle est reliée au facteur de structure dynamique par le théorème de fluctuation-dissipation [153], qui lie partie imaginaire de la fonction de réponse et fonction de corrélation :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \chi''(Q, \omega) \quad (3.4)$$

Dans l'approximation des hautes températures, on peut considérer que $\omega^{-1}\chi''(\omega) \propto \omega^{-2}G(\omega)$ [154, 155]. En conséquence, pour des cristaux harmoniques, la susceptibilité ne doit pas dépendre de la température puisque, dans ce régime, la population des phonons suit une loi de Bose [152, 153, 155]. Dans le cas éventuel où la susceptibilité s'écarterait de ce comportement, cela signifierait que des phénomènes anharmoniques doivent être pris en considération.

Enfin, le carbone étant un diffuseur purement cohérent, nous ne traiterons dans la suite *que de diffusion cohérente* et omettrons donc les indices *coh* et *inc*. Remarquons tout de même que l'hydrogène est quant à lui un diffuseur incohérent extrêmement important, il constitue donc une impureté hautement indésirable dans nos échantillons. C'est pourquoi la synthèse est une étape cruciale de l'étude, et pourquoi avant toute mesure de DIN nous évaporons l'eau éventuellement adsorbée sur les échantillons en les chauffant à 320 K sous vide dynamique.

3.3.2 Différents spectromètres pour différentes dynamiques

Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux différentes dynamiques *des seuls fullerènes* dans les peapods, soit :

- Les translations des fullerènes au sein des chaînes
- Les rotations des fullerènes au sein des chaînes
- Les éventuelles diffusions des molécules (le long des tubes) aux temps longs

Ces dynamiques sont observables sur des gammes en énergie et en vecteur de transfert très différentes, c'est pourquoi nous avons dû utiliser différents spectromètres.

3.3.2.1 Spectromètres à temps de vol – IN4C, IN5 et TOFTOF

Les neutrons étant des particules dotées d'une masse, leur énergie est liée à leur vitesse par $E_n = \frac{1}{2}m_n v_n^2$.⁴ Un spectromètre à temps de vol (ou TOF, pour *Time Of Flight*) à géométrie directe se compose d'une partie dite *primaire*, qui réalise la monochromatisation (*i.e.* énergie incidente fixée), et d'une partie *secondaire*, constituée de l'enceinte échantillon et d'une enceinte de détection appelée "base de vol". Cette dernière permet de déterminer la vitesse des neutrons diffusés en mesurant leur temps de vol le long d'un trajet de longueur connue. Le lecteur voulant approfondir ses connaissances sur les spectromètres à temps de vol pourra se tourner vers la référence [156].

3.3.2.1.a Hybrides – IN4C

Dans le cas de neutrons thermiques, l'optimisation du flux et la minimisation du bruit de fond impliquent l'utilisation de spectromètres hybrides, dans le sens où la monochromatisation est réalisée par un monocristal et l'analyse est réalisée par une base de vol. L'emploi d'une géométrie hybride pour un spectromètre peut aussi être lié à sa position sur le guide.

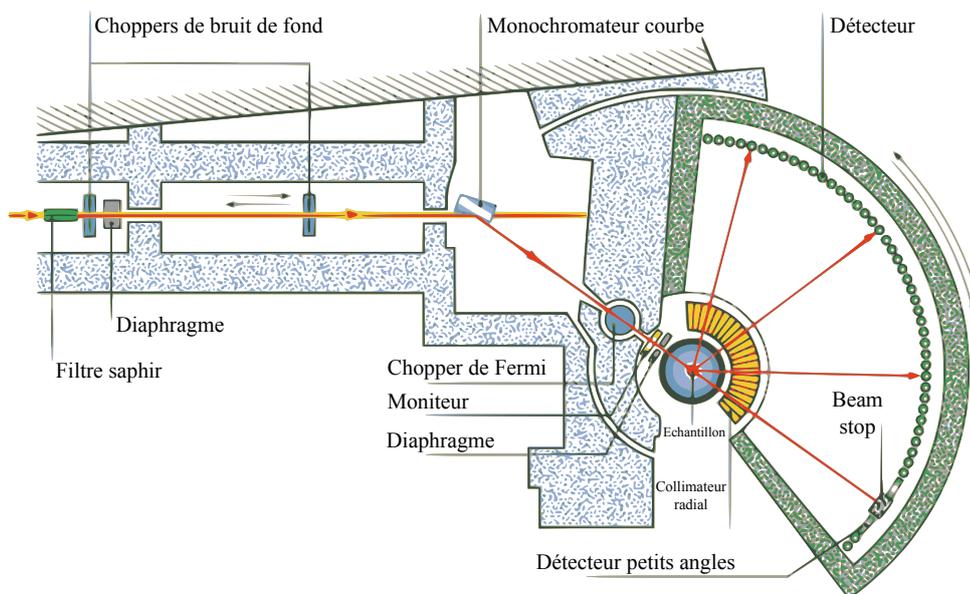


Fig. 3.5 – Schéma du spectromètre temps de vol à neutrons thermiques IN4C [157].

Le système monochromateur est composé d'un système de "choppers" et d'un monocristal. Les choppers sont des disques opaques aux neutrons percés de fentes, tournant à la même vitesse mais avec un certain déphasage, de manière à ce que seuls les neutrons possédant la vitesse imposée par ceux-ci traversent les choppers sans être arrêtés. Sur IN4C, ces choppers ne réalisent pas la monochromatisation, mais ils permettent de faire une grossière présélection de vitesses en éliminant les harmoniques de la longueur d'onde voulue. C'est le monocristal qui permet la sélection de la longueur d'onde des neutrons incidents selon la loi de Bragg. Sur IN4C, le monochromateur est courbe, ce qui permet de concentrer le faisceau sur l'échantillon et donc d'augmenter le flux – au détriment de la résolution en énergie, puisque la courbure du monochromateur induit une distribution de longueurs d'ondes des neutrons incidents.

4. Car les neutrons ne sont pas relativistes.

Après le monochromateur, la vitesse des neutrons est connue, mais pas l'instant auquel ils atteignent l'échantillon. Les neutrons arrivent alors au chopper de Fermi, qui est un cylindre d'acier dont le rôle est de faire tourner un empilement de plaques d'aluminium positionné en son centre, la surface des plaques étant recouverte d'une peinture au gadolinium (l'Al est transparent aux neutrons et le Gd y est opaque). En tournant à grande vitesse, le chopper de Fermi non seulement hache (en anglais, *to chop*) le faisceau et définit l'origine des temps, mais il permet aussi la "focalisation en temps". En effet, du fait de la courbure du monochromateur et de la distribution de vitesses qu'elle induit, le pulse de neutrons s'étale dans le temps. En tournant dans le bon sens, le chopper de Fermi laisse passer en premier les neutrons "lents" ($\lambda + \delta\lambda$) puis les neutrons "rapides" ($\lambda - \delta\lambda$). En ajustant phases et vitesses des choppers, on peut faire en sorte que tous les neutrons ayant subi le même transfert d'énergie arrivent au même moment sur les détecteurs, ce qui a pour conséquence un gain significatif sur la résolution autour de ce transfert d'énergie. Pour des transferts d'énergies nuls, on parle de "focalisation élastique".

La collecte des neutrons est réalisée par les détecteurs à hélium situés dans la base de vol. La période T de mesure est découpée en courts laps de temps durant lesquels les détecteurs vont compter les neutrons diffusés. On obtient de cette manière à la fin de la période T une figure tridimensionnelle $I(2\theta, TOF)$, que l'on peut ensuite transformer en $S(Q, \omega)$.

Lors de nos expériences sur IN4C, nous avons typiquement travaillé avec des neutrons de longueur d'onde incidente 1.7 \AA , ce qui nous a permis de sonder le domaine énergétique $[0, 25] \text{ meV}$ (côté Stokes) avec une résolution de 1 meV , pour des vecteurs de transfert élastiques Q dans la gamme $[0.9, 6.3] \text{ \AA}^{-1}$. IN4C fut donc utilisé pour étudier les modes intermoléculaires des fullerènes.

3.3.2.1.b Temps de vol-temps de vol – IN5 et TOFTOF

Dans un spectromètre temps de vol-temps de vol, la monochromatisation et la détermination des pulses de neutrons se font entièrement au moyen d'un système de choppers. Une telle géométrie est utilisée pour plusieurs raisons : puisqu'on n'utilise pas de monocristal pour la monochromatisation, l'angle d'arrivée sur le faisceau est toujours le même et il n'est pas nécessaire de déplacer la boîte de vol – qui peut être très volumineuse comme sur IN5. De plus, l'utilisation d'un monocristal limite les longueurs d'ondes disponibles à celles déterminées par la

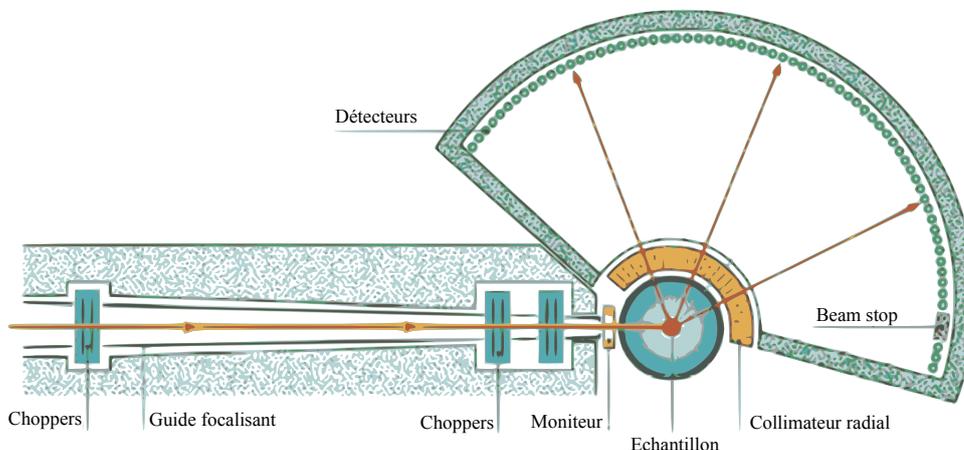


Fig. 3.6 – Schéma du spectromètre temps de vol à neutrons froids IN5 [158].

distance inter-réticulaire de celui-ci, tandis qu'avec un système de choppers, toutes les longueurs d'ondes disponibles dans le faisceau sont accessibles. Enfin, l'utilisation de paires de choppers en contre-rotation permet d'obtenir une résolution de forme triangulaire, ce qui rend l'étude du signal quasi-élastique plus aisée que dans le cas d'un spectromètre hybride, où la fonction de résolution est une gaussienne du fait de la mosaïcité du cristal monochromateur.

Lors de nos expériences, nous avons utilisé des neutrons de longueur d'onde incidente 8 \AA , ce qui nous a permis de sonder le domaine énergétique $[0, 1] \text{ meV}$ (côté Stokes) avec une résolution de $25 \text{ } \mu\text{eV}$ pour des vecteurs de transfert Q dans la gamme $[0.4, 1.4] \text{ \AA}^{-1}$. Les spectromètres IN5 et TOFTOF [159] ont donc été utilisés pour étudier les mouvements à basse fréquence dans le domaine en Q typique des distances intermoléculaires, *i.e.* les mouvements de translation le long des chaînes.

3.3.2.2 Spectromètre à écho de spins – IN11

Les spectromètres à écho de spins (NSE) sont les instruments possédant la plus haute résolution énergétique en diffusion neutronique, *i.e.* ils permettent d'accéder aux processus les plus lents. Contrairement aux spectromètres à temps de vol, la grandeur mesurée lors d'une expérience de NSE est directement la fonction de diffusion intermédiaire $I(Q, t)$: ainsi, un mouvement diffusif caractérisé par un signal quasi-élastique lorentzien en temps de vol se traduira par un signal décroissant exponentiellement en fonction du temps en NSE.

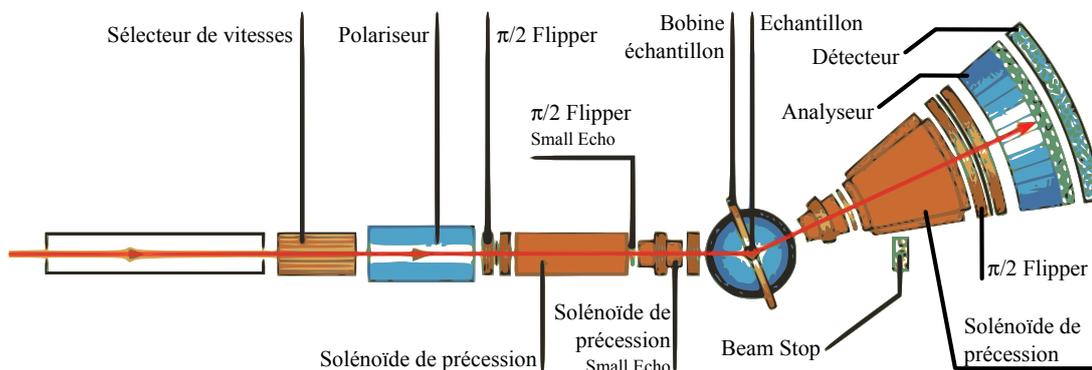


Fig. 3.7 – Schéma du spectromètre à écho de spin IN11 [160].

Un spectromètre NSE utilise les propriétés magnétiques associées au spin du neutron. Lors d'une expérience, les neutrons, préalablement polarisés, passent au travers de deux solénoïdes produisant des champs magnétiques anti-parallèles d'intensités égales, l'un avant et l'autre après l'échantillon. En conséquence, quelle que soit la vitesse du neutron, s'il interagit de manière élastique avec l'échantillon, la polarisation totale est retrouvée au passage à l'analyseur : en effet, il subit une précession inverse dans les deux bobines. Dans le cas où de faibles transferts d'énergie ont lieu, l'angle de précession dans le second solénoïde sera modifié et la polarisation mesurée sera plus faible.

On mesure directement la fonction de diffusion intermédiaire $I(Q, t)/I(Q, 0)$ en faisant varier les champs magnétiques dans les bobines et en mesurant la polarisation. Le domaine dynamique scruté est très large, de trois à quatre ordres de grandeurs de temps, mais le faisceau étant faiblement monochromatique ($\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 15\% \sim \frac{\Delta Q}{Q}$) les résultats sont moins bien résolus en Q que sur un spectromètre à temps de vol. Pour plus de détails sur la technique de la NSE, le lecteur

intéressé pourra se reporter aux références [161, 162].

IN11 permettant d'accéder à des temps entre 5 ps et 1 ns environ (soit environ entre 130 μeV et 0.6 μeV), nous avons utilisé ce spectromètre pour observer les mouvements très lents au sein des chaînes, comme une éventuelle diffusion des molécules.

Un récapitulatif des différents spectromètres utilisés est présenté dans le Tab. 3.1.

Spectromètre (Site)	IN4C (ILL)	IN5 (ILL)	TOFTOF (FRM2)	IN11 (ILL)
Type	TOF	TOF	TOF	Spin Echo
Mesure	$S(Q, \omega)$	$S(Q, \omega)$	$S(Q, \omega)$	$I(Q, t)/I(Q, 0)$
Environnement	Cryostat	Cryofour	Four	Cryofour
λ_i (Å)	1.7, 2.2	8	8	8
Résolution	1.2, 0.8 meV	25 μeV	25 μeV	0.6 μeV
E_{max} (Stokes)	25, 15 meV	1 meV	1 meV	130 μeV
Dynamique observée	Vibrations inter. Vibrations intra.	Translations	Translations	Diffusion/Translations

Tab. 3.1 – Récapitulatif des différents spectromètres utilisés durant ces travaux.

3.4 Application à l'observation de la dynamique des peapods

3.4.1 Observation des rotations des fullerènes

3.4.1.1 Principe de l'expérience

Comme nous l'avons vu au § 3.2, la dynamique de rotation des C_{60} est localisée dans la gamme d'énergie et de vecteur d'onde des [0, 4] meV et [2.5, 6] Å^{-1} . À température ambiante, elle est caractérisée par un signal quasi-élastique modulé en Q de largeur environ 3 meV.

La Fig. 3.8(a) montre une carte $S(Q, \omega)$ mesurée sur un échantillon de peapods C_{60} monomères à 300 K sur IN4C. Bien que d'intensité plus faible (normalisation à la masse de C_{60}), le signal mesuré sur un échantillon de peapods polymérisé présente une forme similaire (Fig. 3.8(b)). La comparaison de l'intégration en énergie des signaux *quasi-élastiques*⁵ pour les échantillons monomères et polymères est représentée Fig. 3.8(c).

Remarquons ici que la forme en Q de ce signal quasi-élastique est caractéristique du désordre orientationnel de la molécule de C_{60} , et son intensité est liée à la quantité de désordre au sein des orientations [133]. Le désordre orientationnel des molécules de C_{60} peut *a priori* être statique ou dynamique. Dans l'annexe B, nous montrons comment calculer la diffusion diffuse totale (somme des termes statiques et dynamiques) dans le cas de peapods monomères et de peapods

5. Nous allons décrire le traitement des données dans le paragraphe suivant, mais notons ici que la DIN permet de séparer l'intensité élastique des intensités inélastiques et quasi-élastiques.

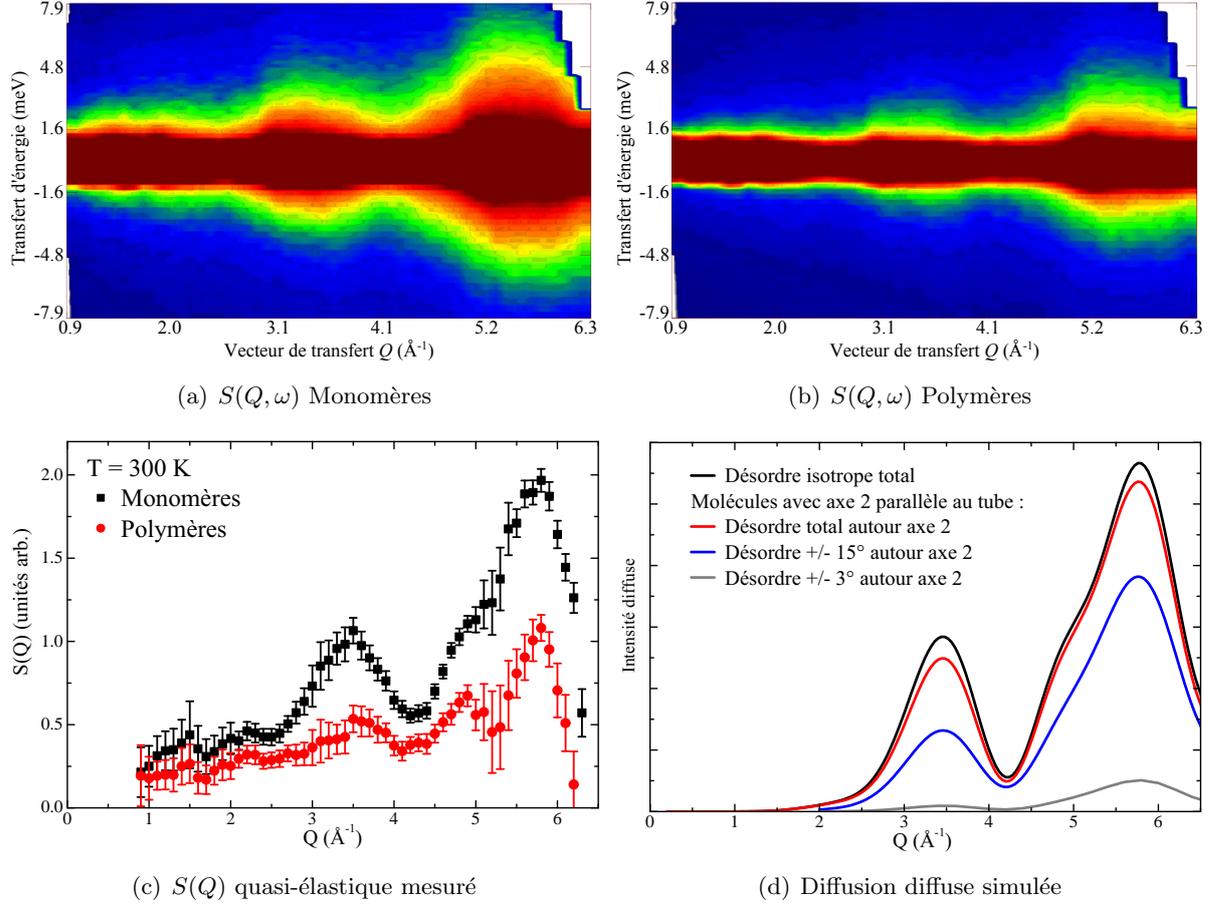


Fig. 3.8 – Facteurs de structures dynamiques $S(Q, \omega)$ mesurés sur un échantillon de peapods C_{60} monomères (a) et polymères (b) à 300 K sur IN4C, pour des neutrons de longueur d’onde incidente 1.7 Å. – (c) Intégration en énergie de l’intensité quasi-élastique à 300 K pour les peapods monomères et les peapods polymères. – (d) Simulations de la diffusion diffuse de chaînes de C_{60} pour différents cas de désordre, classés du plus désordonné au plus ordonné (haut en bas).

polymères. Il ressort de ces simulations que si nous pouvions mesurer la diffusion diffuse totale dans les deux échantillons, elle devrait être assez semblable dans les deux cas – mis à part de petites oscillations autour de $2p\pi/L$ dans le cas des polymères du fait des corrélations des orientations au sein d’un même tube. Sur la Fig. 3.8(d), nous avons représenté la diffusion diffuse pour des peapods monomères dans différents cas : désordre orientationnel total des C_{60} , ou alors tous les C_{60} orientés avec leur axe 2 le long de l’axe du tube et désordre plus ou moins important autour de cet axe. Cette figure montre que, sans corrélations orientationnelles intermoléculaires, la diffusion diffuse est très similaire pour des molécules désordonnées à 3D ou autour de l’axe 2 (ceci car on a effectué une moyenne sur poudre pour la calculer dans l’annexe B). La DIN ne permet donc pas ici, compte tenu des incertitudes expérimentales, de discriminer entre les deux types de mouvements. Néanmoins, nous savons par les expériences de RMN publiées dans la littérature [44, 46] que les rotations des C_{60} dans les peapods sont isotropes à température ambiante.

Le cas où les C_{60} sont orientés avec un axe 2 le long de l’axe du tube et présentent un désordre orientationnel autour de cet axe 2 (courbes bleue et grise sur la Fig. 3.8(d)) est intéressant. En effet, pour les peapods polymères, les molécules présenteront un mouvement d’oscillation autour

de l'axe du polymère, et l'intégration de la diffusion quasi-élastique correspondante correspond typiquement à la courbe en gris sur la Fig. 3.8(d). Ceci montre donc que le signal quasi-élastique observé sur les polymères doit présenter les mêmes modulations (maximums autour de 3.3 et 5.8 Å⁻¹) que celui observé sur les monomères. Il doit par contre être de plus faible intensité que pour un désordre orientationnel total dans les monomères. Ceci est en accord avec nos observations (Fig. 3.8(c)). Notons aussi que les calculs montrent que l'intensité du signal diminue quand l'amplitude des oscillations diminue, ce qui nous aidera à interpréter l'évolution du signal à basse température dans le chapitre 6.

Ainsi, la mesure du signal quasi-élastique diffusé dans le domaine $[0.9, 6.3] \text{ \AA}^{-1} \times [0, 8] \text{ meV}$ permet l'observation des rotations des fullerènes dans les chaînes, et l'intensité de ce signal quasi-élastique est un paramètre sensible à l'amplitude du mouvement des fullerènes.

3.4.1.2 Traitement des données

Afin d'obtenir des données concernant les chaînes de fullerènes, nous devons différencier le signal qui provient des fullerènes de celui diffusé par les nanotubes. Pour cela, nous procédons comme suit :

1. Mesure des données des peapods et des nanotubes vides sur IN4 ($\lambda = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$).
2. Normalisation des données au moniteur, au vanadium et à la masse de tubes dans l'échantillon.
3. Transformation de $S(2\theta, TOF)$ en $S(Q, \omega)$.
4. Pour chaque Q , modélisation du signal des *nanotubes vides* par une fonction $\delta(\omega)$ (élastique) et une lorentzienne $L_1(Q, \omega)$ (quasi-élastique) – le tout convolué par la résolution expérimentale.
5. Pour chaque Q , modélisation du signal des *peapods* par une δ , la même fonction $L_1(Q, \omega)$ et une autre lorentzienne $L_2(Q, \omega)$.
6. Le signal quasi-élastique des seuls C₆₀ est contenu dans $L_2(Q, \omega)$.

Dans ce traitement apparaît la normalisation au vanadium que nous avons déjà évoquée sans la détailler. Cette normalisation consiste en une correction de l'efficacité des détecteurs. Pour cela, sur les données de notre échantillon, on divise l'intensité mesurée par chaque détecteur par l'intensité élastique mesurée par les mêmes détecteurs sur un échantillon de vanadium. Ce dernier étant un diffuseur purement incohérent,⁶ il doit diffuser exactement la même intensité à tous les angles (au facteur de Debye-Waller près) – ce n'est bien sûr pas le cas puisque les détecteurs ont tous une efficacité qui leur est propre, c'est pourquoi nous devons faire cette correction.

Une autre normalisation importante est ici celle à la masse de tubes dans les échantillons. La masse de tubes dans un échantillon de peapods C_n avec un taux de remplissage τ peut s'obtenir

6. $\sigma_{coh}^V = 0.018 \text{ barns}$, $\sigma_{inc}^V = 5.08 \text{ barns}$

par la relation suivante :

$$m_{tubes} = \frac{m_{peapods} C_n}{\frac{1}{1 - \tau_{imp.}} + \frac{n\tau}{2\pi\sigma r_t L}} \quad (3.5)$$

où L est la distance inter-fullerènes, $\tau_{imp.}$ le taux d'impuretés non carbonées déterminé par ATG (cf. Fig. 1.7), r_t le rayon moyen des tubes, $\sigma = 0.37 \text{ \AA}^{-2}$ la densité atomique surfacique des tubes et $m_{peapods} C_n$ la masse mesurée des peapods.

3.4.2 Observation des translations des fullerènes

3.4.2.1 Principe de l'expérience

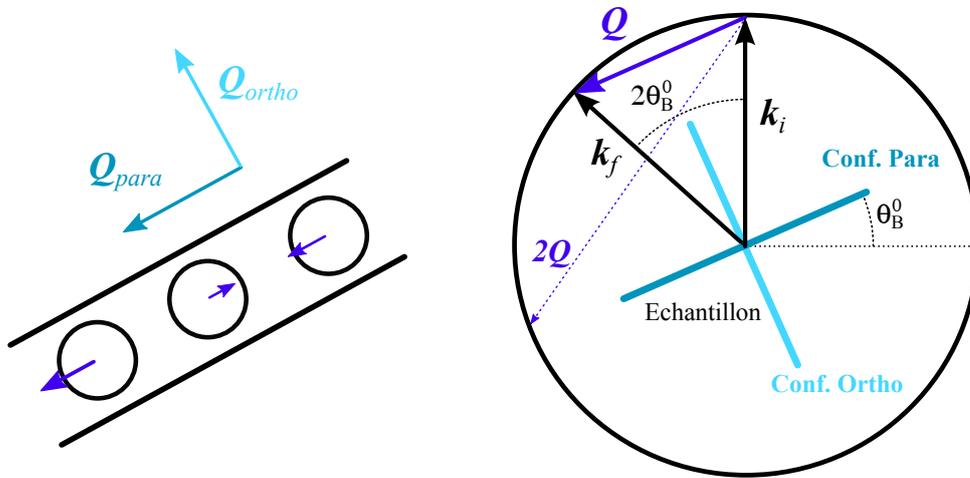
Afin d'observer la dynamique de translation le long des chaînes de fullerènes, nous devons pouvoir différencier le signal diffusé par les seuls fullerènes de celui diffusé par les tubes. Cela nécessite de disposer d'un échantillon orienté : à cette fin, nous appliquons une pression sur les buckypapers pour obtenir des pastilles considérées comme des "poudres 2D".⁷ Dans ces dernières, les tubes prennent toutes les orientations dans le plan de la pastille, plus ou moins 30° en dehors de ce plan, comme nous l'avons vu au § 2.3.2. Rien n'indique que l'orientation des tubes soit meilleure dans les pastilles que dans les buckypapers, la pastillation permet seulement de disposer d'échantillons plus denses, moins volumineux, et plus faciles à manipuler.

Dans ce cas, nous pouvons jouer sur la règle de sélection de l'équation (3.2), qui implique que l'intensité diffusée par un phonon i induisant des mouvements des molécules selon le vecteur \mathbf{e}_i est proportionnelle à $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i$: l'intensité diffusée est donc maximale si le vecteur \mathbf{Q} est colinéaire aux mouvements des molécules, et nulle s'il y est orthogonal.

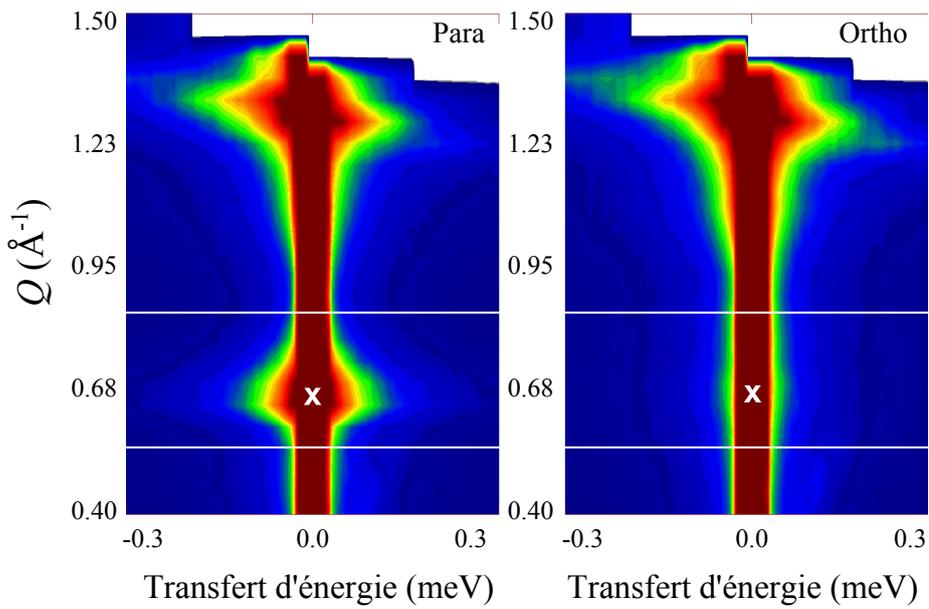
Or, nous disposons d'un "échantillon 2D", dans lequel les tubes prennent majoritairement leurs orientations dans le plan de l'échantillon (dispersion $\pm 30^\circ$ hors de ce plan) : les mouvements de translation des fullerènes sont donc majoritairement colinéaires au plan de l'échantillon. Si l'on tourne l'échantillon par rapport à la normale au faisceau incident d'un angle $\theta_B^0 = \arcsin(\lambda Q/4\pi)$ pour $Q = 2\pi/L$, on voit sur la Fig. 3.9(a) que le vecteur \mathbf{Q} à l'élastique sera parallèle au plan de l'échantillon. Si l'on tourne l'échantillon de $\pi/2$ par rapport à cette configuration "para", on trouve la configuration "ortho" où \mathbf{Q} est orthogonal à l'échantillon. Il est important de comprendre ici que l'échantillon n'est strictement parallèle ou orthogonal à \mathbf{Q} qu'en ($Q = 2\pi/L, \omega = 0$). En tout autre point (Q, ω) , les configurations ortho et para ne sont *a priori* pas parfaites, et toute simulation visant à reproduire ce signal doit en tenir compte. Du fait du terme $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i$, on attend donc que le signal correspondant aux phonons acoustiques longitudinaux soit maximal en configuration para, et minimal en configuration ortho.

L'emploi de ces deux configurations permet de déterminer la présence d'un signal supplémentaire dans la zone quasi-élastique autour de $Q = 2\pi/L \simeq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ en configuration para (Fig. 3.9(b)), signal clairement attribuable à des mouvements des fullerènes le long des tubes. On remarquera sur la Fig. 3.9(b) que le signal autour du second ordre ($Q \simeq 1.28 \text{ \AA}^{-1}$) reste quasiment inchangé par la rotation à 90° de l'échantillon. Cela est dû au fait que, pour $\lambda = 8 \text{ \AA}$ on a $\theta_B^0 \simeq 24^\circ$, le vecteur \mathbf{Q} correspondant à l'élastique du second ordre fait un angle d'environ

7. Il n'existe pas encore de fibres monocristallines de peapods. Néanmoins, de telles fibres sont par exemple disponibles pour des échantillons d'ADN [18], ce qui permet une mesure directe de la dispersion des phonons.



(a)



(b) $S(Q, \omega)$ mesuré sur IN5 à 300 K à 8 Å, en configuration para et ortho.

Fig. 3.9 – Schéma des expériences sur IN5 et TOFTOF pour observer les translations des fullerènes. On choisit l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident de façon à ce que le vecteur \mathbf{Q} en $Q = 2\pi/L$ et $\omega = 0$ (*i.e.* $k_i = k_f$) soit parallèle ou orthogonal au plan de l'échantillon. Pour la configuration para, cela correspond à un angle $\theta_B^0 = \text{asin}(\lambda Q/4\pi) = \text{asin}(\lambda/2L)$ entre l'échantillon et la normale au faisceau incident. L'emploi de ces deux configurations permet de déterminer que le signal supplémentaire en para autour de $Q = 2\pi/L \simeq 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ provient seulement des mouvements longitudinaux au sein des chaînes de fullerènes.

30° avec l'échantillon en configuration para et 60° en configuration ortho, comme on peut le voir sur la Fig. 3.9(a) (vecteur $2\mathbf{Q}$ en pointillés). Étant donnée la dispersion des orientations hors plan de $\pm 30^\circ$, la différence entre les deux configurations est minimisée et les signaux au deuxième ordre sont proches. En conséquence, dans la suite nous ne considérerons que la gamme des $Q \in [0.5, 0.8] \text{ \AA}^{-1}$ et $\omega \in [-0.5, 0.5] \text{ meV}$ (délimitée par les traits blancs sur la Fig. 3.9(b)) afin de considérer des vecteurs \mathbf{Q} les plus parallèles (ou orthogonaux) à l'échantillon.

3.4.2.2 Traitement des données

Si *a priori* l'obtention des données concernant les seules chaînes de fullerènes se fait en soustrayant les données ortho aux données para, cela n'est en toute rigueur pas vrai. En effet, l'absorption de l'échantillon n'est pas la même dans les deux configurations, ce qui affecte à la fois les intensités élastique et inélastique. De plus, l'intensité élastique diffère selon les deux orientations, comme nous l'avons vu dans le § 2.3.2 traitant de la diffraction par une pastille. Une simple soustraction des données para et ortho ne serait donc pas correcte, et nous devons donc procéder à une soustraction tenant compte de ces variations d'intensités :

1. Normalisation au moniteur, vanadium et corrections diverses liées au spectromètre.
2. Passage en $S(Q, \omega)$, puis zoom dans le domaine d'intérêt pour ne garder que les configurations les plus parallèles ou orthogonales possibles ($Q \in [0.5, 0.8] \text{ \AA}^{-1}$ et $\hbar\omega \in [-0.5, 0.5] \text{ meV}$).
3. Pour chaque température et chaque Q des deux configurations ortho (noté \perp) et para (\parallel), on modélise le spectre par une fonction $\delta(\omega)$ et un certain nombre de lorentziennes (une à deux), le tout convolué par la résolution expérimentale (donnée par le spectre à 10 K).
4. On fait alors pour chaque température et chaque Q l'opération suivante :

$$I_{\text{full}}(Q, \omega) = I_{\text{inél}}^{\parallel}(Q, \omega) - \alpha \times I_{\text{inél}}^{\perp}(Q, \omega) + I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega) (1 - c(Q))$$

où les intensités inélastiques et élastiques proviennent de la modélisation par les lorentziennes et les fonctions δ , et où α et $c(Q)$ sont des termes correctifs. Ces termes correctifs sont extrêmement importants et contiennent le sens physique de la soustraction. En effet, l'absorption n'étant pas la même dans les deux configurations, nous devons ramener les deux intensités élastiques l'une sur l'autre avant de les soustraire : on doit multiplier le diagramme de diffraction élastique de la configuration ortho par un certain coefficient α pour la ramener au niveau de la para – dans les zones où la diffraction n'est pas affectée par l'orientation (zone rosée Fig. 3.10(a)). De plus, l'intensité diffusée par les chaînes est à la fois de nature élastique et de nature non-élastique : pour rassembler toute l'intensité diffusée par les chaînes, nous devons faire en sorte que la diffraction en configuration para soit identique à celle en configuration ortho dans la zone de réponse des fullerènes. C'est le rôle du coefficient $c(Q)$: on suppose qu'aux petits Q ($< 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) le fond élastique dû aux tubes ne doit pas trop évoluer entre les deux configurations. Pour ce domaine des petits Q , on a alors $c(Q) = 1$. Dans le domaine où la réponse des fullerènes est importante, il faut ramener l'intensité élastique para sur le fond élastique provenant des tubes, on a donc $c(Q) = \alpha I_{\text{él}}^{\perp}(Q) / I_{\text{él}}^{\parallel}(Q)$. Enfin, on choisit $c(Q) = 1$ pour les grands Q où la réponse des fullerènes est faible. Ainsi, le terme $I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega) (1 - c(Q))$ ne rajoute ou soustrait de l'intensité que dans le domaine de réponse des fullerènes (typiquement entre 0.6 et 0.76 \AA^{-1}).

Ces considérations sont visualisées sur la Fig. 3.10 : la soustraction que nous réalisons revient à additionner les deux contributions rosées des Fig. 3.10(a) (contribution élastique) et Fig. 3.10(b) (contribution inélastique).

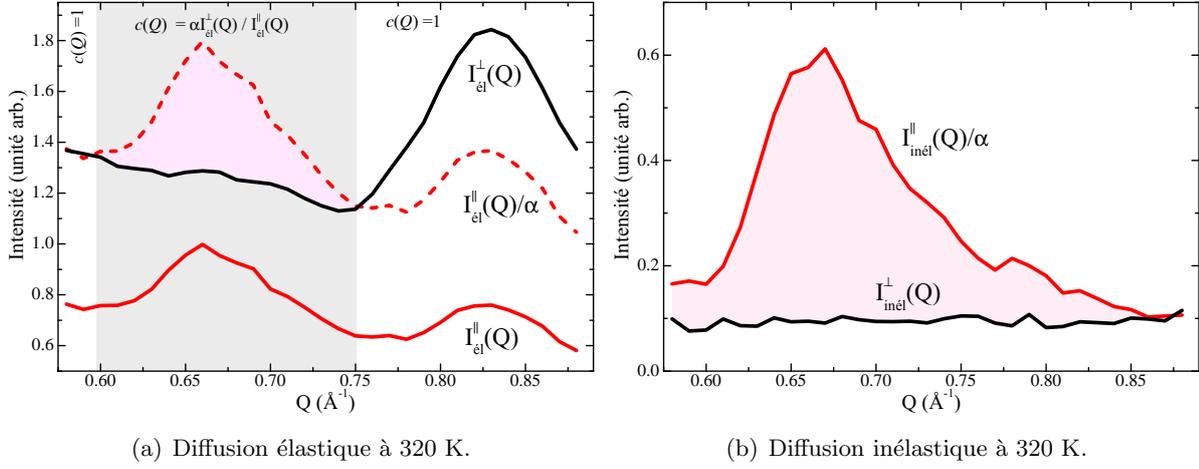


Fig. 3.10 – (a) Diffusion élastique dans les configurations para et ortho (lignes pleines) mesurée à 320 K. En pointillés, l'intensité de la configuration para a été multipliée par 1.8 ($\alpha = 0.555$) pour la ramener sur l'intensité ortho. La zone grisée est la zone où $c(Q)$ ne vaut pas 1 mais $\alpha I_{\text{él}}^{\perp}(Q)/I_{\text{él}}^{\parallel}(Q)$, de manière à ce que la zone rosée comprise entre les courbes soit incorporée aux données des fullerènes. – (b) Diffusion inélastique dans les configurations para et ortho. On voit sur ces deux figures qu'à 320 K le pic de corrélation des C_{60} est à la fois de nature élastique et de nature inélastique.

5. Propagation des erreurs sur $I_{\text{full}}(Q, \omega)$: pour l'intensité inélastique, on peut supposer que l'erreur est à peu de choses près la même sur la soustraction des fits que sur la soustraction des données brutes. En conséquence, pour $\hbar\omega \in [-0.5, 0.5]$ meV :

$$\Delta I_{\text{full}}^{\text{inél}}(Q, \omega) = \sqrt{\left(\Delta I_{\text{inél}}^{\parallel}(Q, \omega)\right)^2 + \left[\alpha I_{\text{inél}}^{\perp}(Q, \omega) \left(\frac{\Delta I_{\text{inél}}^{\perp}}{I_{\text{inél}}^{\perp}} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)\right]^2}$$

où les erreurs $\Delta I(Q, \omega)$ sont prises à partir des données brutes et les intensités $I(Q, \omega)$ sur les fits. À cette erreur s'ajoute dans la zone élastique l'erreur sur la correction, et, pour $|\hbar\omega_{\text{él}}| < 0.05$ meV :

$$\Delta I_{\text{full}}^{\text{él}}(Q, \omega_{\text{él}}) = \Delta I_{\text{full}}^{\text{inél}}(Q, \omega_{\text{él}}) + \sqrt{\left(\Delta I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega_{\text{él}})\right)^2 + \left[c(Q) I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega_{\text{él}}) \left(\frac{\Delta I_{\text{él}}^{\perp}(Q, \omega_{\text{él}})}{I_{\text{él}}^{\perp}(Q, \omega_{\text{él}})} + \frac{\Delta I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega_{\text{él}})}{I_{\text{él}}^{\parallel}(Q, \omega_{\text{él}})} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right)\right]^2}$$

À la fin de ce traitement, où finalement nous ne faisons que la somme des deux parties rosées sur la Fig. 3.10, nous obtenons la réponse des seules chaînes de fullerènes. En effet, la majorité de la contribution que l'on mesure en configuration ortho provient des tubes, et leur contribution inélastique est beaucoup moins sensible à l'orientation que celle des fullerènes. Pour la gamme en Q et en énergies que l'on observe ici, les modes des tubes sont des modes radiaux mous. Les déplacements des atomes qui correspondent à ces vibrations sont donc perpendiculaires aux axes des tubes, axes qui prennent toutes les orientations dans le plan de l'échantillon : moyennés sur tout l'échantillon, les mouvements des atomes participant aux modes radiaux sont donc isotropes,

et le signal quasi-élastique qui correspond à ces modes est le même pour toute orientation de l'échantillon vis à vis du faisceau incident, ce qui est confirmé par nos mesures.

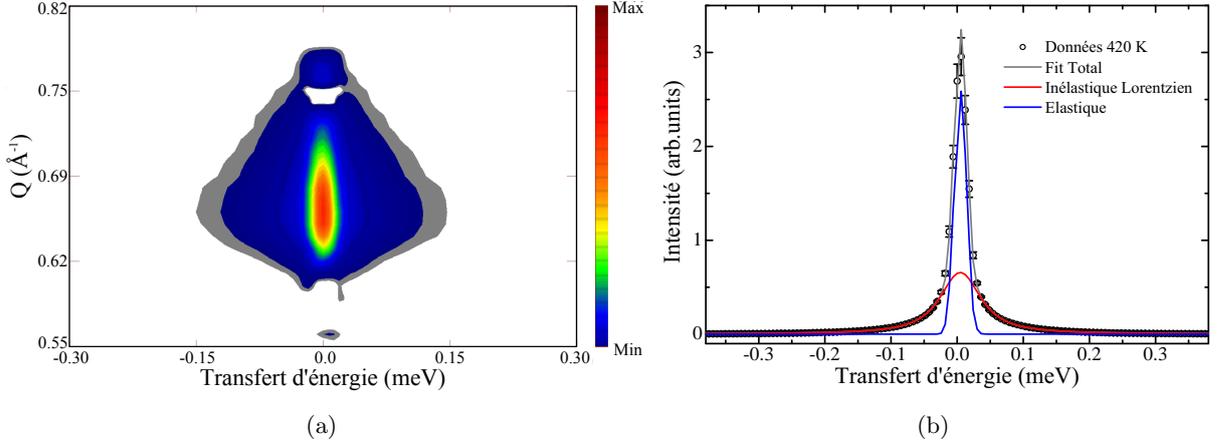


Fig. 3.11 – (a) Signal $S(Q, \omega)$ à 420 K provenant des seules chaînes de fullerènes après soustraction.
– (b) Intégration en Q de ce signal pour obtenir $S(\omega)$. Ce signal se modélise par une contribution élastique et une contribution lorentzienne.

En conclusion, le signal provenant des mouvements longitudinaux des C_{60} dans les chaînes a une forme en "cerf-volant" présentée sur la Fig. 3.11(a). Son intégration en Q donne le facteur de structure dynamique $S(\omega)$ (Fig. 3.11(b)), que l'on modélise par deux contributions : l'une élastique (fonction δ) et l'autre lorentzienne. Lorsque dans les chapitres suivants nous parlerons de susceptibilité, d'intensité élastique ou d'intensité inélastique, nous nous référerons respectivement à ces données $S(\omega)$ corrigées de la dépendance de Bose ($\omega^{-1}\chi''(\omega)$) ou à l'intensité des fonctions δ et lorentzienne qui modélisent $S(\omega)$ (Fig. 3.11(b)).

3.5 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons vu comment observer les différentes dynamiques des fullerènes dans les peapods :

- Pour observer la dynamique de rotation des fullerènes, nous utiliserons un spectromètre temps de vol à neutrons thermiques. La dynamique de rotation des C_{60} se traduit par un signal quasi-élastique modulé en Q , large d'environ 3 meV et comprenant deux maximums en $Q = 3.3 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q = 5.8 \text{ \AA}^{-1}$. Nous avons de plus développé un modèle permettant de simuler la diffusion diffuse due au désordre orientationnel des C_{60} , et il en résulte que l'intensité du signal quasi-élastique est un paramètre sensible à l'amplitude du mouvement des fullerènes.

- Pour suivre les mouvements longitudinaux des fullerènes le long des chaînes, nous utiliserons un spectromètre temps de vol à neutrons froids. Grâce au fait que nos échantillons sont "orientés 2D", l'utilisation de deux configurations "ortho" et "para" nous permettra d'extraire la contribution des seuls fullerènes, contribution qui résulte en un signal quasi-élastique centré autour de $Q = 2\pi/L \simeq 0.63 \text{ \AA}^{-1}$ et large d'environ 0.1 meV.

4

Températures intermédiaires : le cristal harmonique 1D modèle

Sommaire :

4.1	Contexte de l'étude	88
4.2	Considérations sur la chaîne harmonique unidimensionnelle	90
4.2.1	Validité de l'approximation harmonique	90
4.2.2	Rappel – Description classique du mouvement	91
4.2.2.1	Relation de dispersion	91
4.2.2.2	Déplacement carré moyen	91
4.2.3	Diffusion élastique et non élastique cohérente	92
4.2.3.1	Fonction de diffusion intermédiaire	92
4.2.3.2	Diffusion élastique	93
4.2.3.3	Diffusion non élastique	96
4.2.3.3.a	Cas de la chaîne infinie	98
4.2.3.3.b	Cas de la chaîne de taille finie	100
4.2.4	Résumé de ces deux modèles	103
4.3	La théorie à l'épreuve de l'expérience	104
4.3.1	Résultats expérimentaux – Temps de vol	104
4.3.1.1	Détermination de la vitesse du son dans les chaînes monomères	104
4.3.1.2	Détermination de la taille moyenne des chaînes	106
4.3.2	Sur une autre gamme de temps	107
4.4	Résumé	109

4.1 Contexte de l'étude

Depuis leur découverte en 1998 [22], les peapods ont été le sujet d'un grand nombre d'études tant théoriques qu'expérimentales. De celles qui se sont focalisées sur la physique des chaînes de fullerènes, dans la gamme des températures que nous allons appeler "intermédiaires" (soit environ [200, 500] K), nous savons que :

- Les C_{60} dans les peapods sont en rotation libre, ce qui a été montré par différentes études en RMN [44, 46] et en DIN [45].

- Pour peu que les diamètres des tubes soient proches de 7 Å [39, 40], les fullerènes se comportent bien comme des chaînes unidimensionnelles, de paramètre de maille $L \simeq 9.8$ Å. Les fullerènes ne s'arrangent pas selon des structures 3D de type hélicoïdal, zig-zag ou autre, ce qui arrive effectivement dans le cas de tubes de grands diamètres [30, 47, 49, 50]. La microscopie donne une image directe de cette organisation, en accord avec les expériences et simulations de diffraction (ref. [48] et § 2). Dans le cas des échantillons utilisés dans ce travail de thèse, la comparaison entre diffractogrammes simulés et expérimentaux permet d'estimer le taux de remplissage moyen des tubes à 90 % au minimum.

- Les chaînes de fullerènes sont indépendantes les unes des autres, ce qui se traduit dans les diffractogrammes par la présence d'un pic de périodicité des fullerènes de forme asymétrique (ref. [31, 32, 34, 48] et § 2).

Ce qu'il reste à déterminer, c'est si les chaînes possèdent un caractère liquide ou cristallin. En effet, les nombreux modèles s'attachant à la description du comportement 1D des chaînes de fullerènes considèrent tous des chaînes de taille infinie [31–36, 39–41, 43]. Or les systèmes de taille infinie dans lesquels les interactions sont à courte portée ne peuvent pas développer d'ordre à longue portée, et de tels systèmes doivent donc présenter un comportement liquide [39, 40, 51]. Mais dans le cas où les chaînes seraient de taille finie, un ordre pourrait s'instaurer aux grandes distances (et aux grands temps), ce qui est caractéristique d'un comportement cristallin. Savoir si les chaînes se comportent comme un cristal ou comme un liquide revient donc à déterminer l'extension spatiale du système 1D.

Or cette question du comportement liquide ou cristallin des chaînes ne peut pas être résolue par la diffraction seule : en effet, même dans un liquide, un ordre à courte portée est toujours présent, et cela résulte en des pics de forme asymétrique dans les diffractogrammes (refs. [39, 40] et § 2). Une autre façon d'étudier le comportement cristallin ou liquide des chaînes est d'utiliser la DIN, car cette dernière rend possible la séparation des contributions élastiques et inélastiques. L'élastique étant caractéristique d'un ordre persistant aux temps infinis, sa présence traduit un comportement cristallin. Et dans un liquide, toute information sur la périodicité de la structure est perdue aux temps longs, ce qui résulte en une diffusion de nature purement inélastique.

Des systèmes se comportant effectivement comme des chaînes harmoniques infinies – et donc liquides [51, 163] – furent à l'étude dans les années 1970-80, et plus particulièrement les chaînes de mercure dans $Hg_{3-\delta}AsF_6$ [4–12]. L'étude par DIN des phonons acoustiques le long de ces chaînes mit en évidence leur comportement liquide à température ambiante, ce dernier étant caractérisé par l'absence d'intensité élastique pour une valeur de Q caractéristique de la distance inter-atomique le long des chaînes de mercure. Dans ce système, l'intensité élastique réapparaît progressivement en abaissant la température, comme nous le voyons sur la Fig. 4.1 : cela est dû

à la progressive organisation à trois dimensions des chaînes, qui perdent leur caractère liquide du fait de cette mise en ordre.

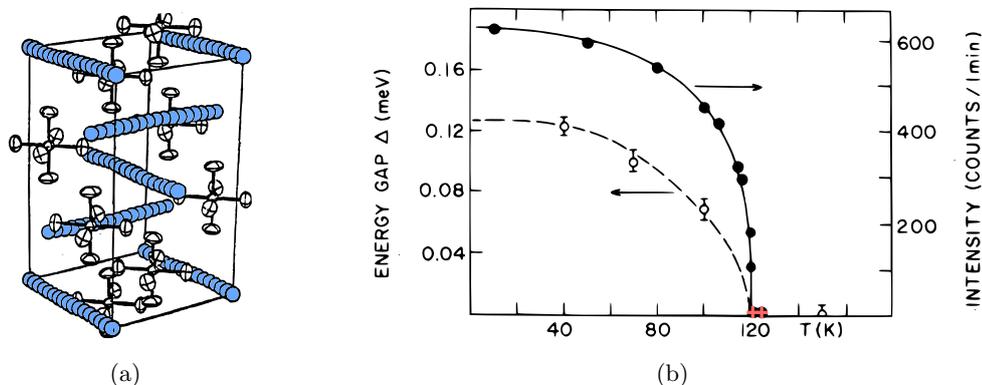


Fig. 4.1 – (a) Cristal de $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$: le réseau des chaînes de mercure (en bleu) est incommensurable avec le réseau hôte d' AsF_6 . Reproduit à partir de la ref. [9]. – (b) Évolution en température de l'intensité élastique (droite) déterminée par DIN correspondant à la diffusion des chaînes de mercure dans $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ [7]. Au dessus de 120 K (points marqués d'une croix), l'intensité élastique est nulle : la diffusion est entièrement de nature inélastique, les chaînes de mercure se comportent comme des chaînes harmoniques infinies et indépendantes, et donc comme des liquides. L'intensité élastique croît à basse température. Cela est dû à l'organisation à 3D des chaînes en dessous de 120 K.

Ce chapitre est divisé en deux parties distinctes :

- Dans un premier temps, nous allons étudier deux cas extrêmes de la chaîne harmonique, qui sont celui de la chaîne de taille finie et celui de la chaîne infinie. Après avoir justifié l'utilisation d'un modèle aussi simple pour la description des peapods (des masses et des ressorts), nous verrons que l'extension du système 1D joue un rôle fondamental sur son comportement aux temps longs. Nous montrerons que le modèle du cristal harmonique 1D n'est valable que dans le domaine des tailles de système "pas trop grandes" ou des températures "pas trop hautes", les valeurs étant gouvernées par la masse des molécules et la vitesse du son le long des chaînes.

- Dans un second temps, nous comparerons les données issues de l'étude en température par DIN à ce que prédisent ces deux modèles. Nous verrons que dans ce domaine des températures intermédiaires, les chaînes se comportent comme des cristaux de taille finie dont nous pourrions déterminer la vitesse du son. Enfin, nous étudierons la dynamique du système aux temps longs afin de vérifier la présence d'une éventuelle diffusion des molécules. En effet, B. Smith, M. Monthieux et D. Luzzi [59] ont montré en microscopie électronique que les C_{60} se meuvent (sautent) sur des temps (très) longs (de l'ordre de la seconde). Ce mouvement pourrait être induit par un transfert d'énergie provenant du faisceau électronique, mais il pourrait aussi être similaire à la diffusion des fluides observée dans d'autres milieux poreux tels les zéolites par exemple [164]. Une étude par spectroscopie d'écho de spin nous permettra d'observer le comportement dynamique des chaînes aux temps longs et de vérifier la présence ou l'absence d'une telle diffusion dans la gamme temporelle allant jusqu'à la nanoseconde.

4.2 Considérations sur la chaîne harmonique unidimensionnelle

Dans cette partie, notre objectif est de montrer qu'à partir de ce modèle très simple de la chaîne harmonique unidimensionnelle, nous pouvons rendre compte de façon cohérente de l'ensemble des données expérimentales sur le domaine des "températures intermédiaires", soit entre 200 K et 500 K environ.

Pour cela, nous allons dériver *de manière analytique* le facteur de structure dynamique dans le cas d'une chaîne de taille finie et celui d'une chaîne infinie, et l'adapter à la géométrie d'une mesure sur spectromètre temps de vol (TOF). Mais puisque nous allons étudier les deux extrêmes du modèle de la chaîne harmonique, nous allons tout d'abord justifier l'utilisation de cette approximation.

4.2.1 Validité de l'approximation harmonique

Il existe de nombreux modèles de potentiels inter-fullerènes [144], prenant en compte différents centres d'interaction (atomes, faces de pentagones ou d'hexagones, centres de liaisons, etc...), donnant des résultats plus ou moins bons selon la propriété étudiée (couplage rotation-translation et transitions de phases [145, 165–168], expansion thermique [169, 170], polarisabilité [171], ...). Comme nous le verrons dans le chapitre 5, dans le domaine des températures suffisamment élevées pour que l'orientation des C_{60} ne joue pas, le potentiel d'interaction inter- C_{60} introduit par L. Girifalco et M. Hodak [36, 170] reproduit qualitativement bien l'évolution expérimentale de l'expansion thermique en fonction de la température. Ce potentiel de type van der Waals a pour expression :

$$E(z) = -\frac{E_0}{0.6} \left[\frac{3.41}{(3.13 \tilde{z} + 0.28)^4} - 0.4 \frac{3.41}{(3.13 \tilde{z} + 0.28)^{10}} \right] \quad (4.1)$$

où : $\tilde{z} = \frac{z - 2r_{C_{60}}}{L - 2r_{C_{60}}}$ $E_0 = 0.278 \text{ eV}$ $r_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}$ $L = 10.05 \text{ \AA}$

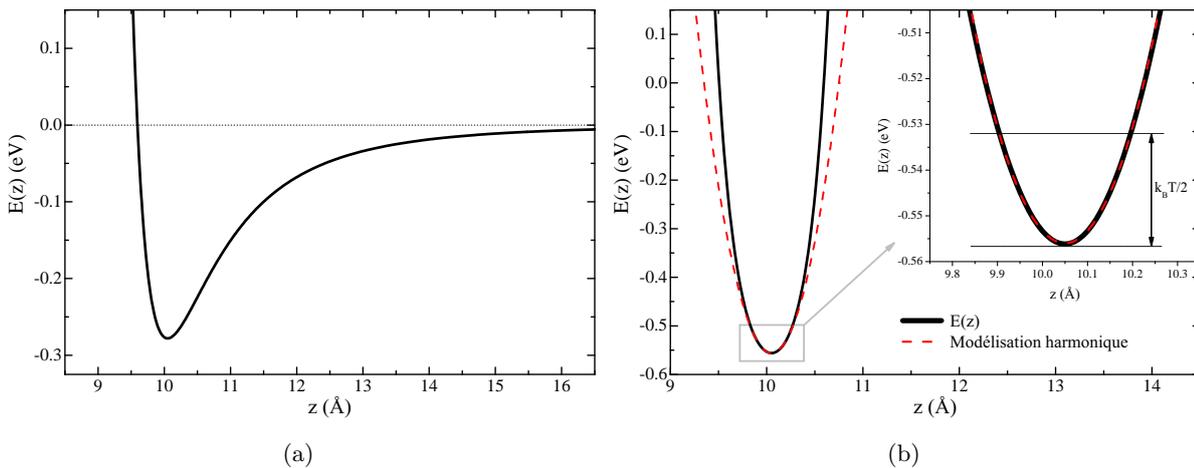


Fig. 4.2 – (a) Potentiel d'attraction produit par un fullerène, selon l'eq. (4.1). – (b) Puits de potentiel ressenti par un C_{60} entre deux voisins distants de L , et modélisation par un potentiel harmonique $E(z) = -2E_0 + 1.1(z - L)^2$, modèle qui reste bon jusque $T \sim 450 \text{ K}$ (double flèche).

L'équation (4.1) résulte en la courbe représentée Fig. 4.2(a), et si l'on considère le potentiel ressenti par une molécule entourée de deux autres, on obtient le puits de potentiel Fig. 4.2(b).

Ne considérer qu'une certaine hauteur de ce puits de potentiel revient à fixer une température, avec la relation $hauteur = \frac{1}{2}k_B T$, comme on peut le voir sur l'encart de la Fig. 4.2(b). De cette manière, en modélisant une portion de puits (correspondant à une température) par un potentiel harmonique d'expression $E(z) = -2E_0 + \kappa(z - L)^2$ de paramètre κ , et en suivant l'évolution du résidu χ^2 en fonction de T , on peut estimer que le modèle harmonique reste bon jusqu'à des températures de l'ordre de 450 K. La constante de force du ressort κ obtenue par cette modélisation correspond à une vitesse du son de $c = L\sqrt{\kappa/m} = 3800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, où m est la masse d'un C_{60} .

Nous pouvons donc raisonnablement supposer que l'approximation harmonique est une bonne approximation pour des températures qui ne sont pas trop éloignées de 300 K.

4.2.2 Rappel – Description classique du mouvement

4.2.2.1 Relation de dispersion

Considérons le problème classique d'une chaîne infinie de molécules identiques de masse m , distantes en moyenne de L , reliées par un ressort de constante de rappel κ . Dans ce cas, l'équation du mouvement pour la molécule n , reliant les écarts à la position d'équilibre u_n est, indépendamment de n :

$$m\ddot{u}_n = \kappa(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n) \quad (4.2)$$

La recherche de solutions sous forme d'ondes progressives $u_n = ue^{i(knL - \omega t)}$ conduit à l'expression pour la relation de dispersion (en notant $c = L\sqrt{\frac{\kappa}{m}}$) :

$$\omega = \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \right| \quad (4.3)$$

C'est une relation de dispersion *continue* du fait de la limite infinie, et on peut se restreindre aux valeurs de $|k| < \pi/L$ du fait de la périodicité de la chaîne – ce qui constitue la première zone de Brillouin.

Dans le cas d'une chaîne de N molécules les modes sont quantifiés, la quantification dépendant des conditions aux bords. Pour des N suffisamment grands les effets de bords sont négligeables, et on peut utiliser la quantification de la chaîne périodique :

$$\omega_p = \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{k_p L}{2}\right) \right| \quad \text{avec : } k_p = \frac{p\pi}{NL} \quad \text{pour } p = 1, \dots, N \quad (4.4)$$

4.2.2.2 Déplacement carré moyen

Intéressons nous maintenant à l'expression du déplacement carré moyen des molécules. Celui-ci est défini par [114, 152] :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N \frac{\hbar}{2m\omega_p} (2n(\omega_p) + 1) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N \frac{\hbar}{2m\omega_p} \coth\left(\frac{\hbar\omega_p}{2k_B T}\right) \quad (4.5)$$

où $n(\omega_p)$ définit le facteur de population de Bose du mode de fréquence ω_p . La largeur du signal quasi-élastique que nous observons sur IN5 étant d'environ 0.1 meV, elle donne un ordre de grandeur des fréquences rencontrées dans ce problème. Pour $\omega_p \sim 0.1 \text{ meV}$, $\frac{\hbar\omega_p}{2k_B} \simeq 0.6 \text{ K}$,

et on peut estimer que pour les températures de la gamme intermédiaire, on peut approcher $\coth\left(\frac{\hbar\omega_p}{2k_B T}\right) \simeq \frac{2k_B T}{\hbar\omega_p}$. On en déduit :

$$\begin{aligned}\langle u^2 \rangle &= \frac{k_B T}{Nm} \sum_{p=1}^N \frac{1}{\omega_p^2} = \frac{L^2 k_B T}{4Nm c^2} \sum_{p=1}^N \frac{1}{\sin^2(p\pi/2N)} \\ \langle u^2 \rangle &\simeq \frac{L^2 k_B T}{4mc^2} \frac{1}{\pi/2} \int_{\pi/N}^{\pi/2} dx \frac{1}{\sin^2(x)} \quad \text{pour } N \text{ assez grand} \\ \langle u^2 \rangle &\simeq \frac{L^2 k_B T}{2\pi^2 m c^2} N\end{aligned}\tag{4.6}$$

Nous venons de montrer que dans une chaîne harmonique, $\langle u^2 \rangle$ est proportionnel à N : cela est dû à la propagation linéaire des déplacements des molécules. En considérant une vitesse du son $c = 3800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une température de 300 K, il faudrait une chaîne de C_{60} longue d'environ $82 \cdot 10^3$ molécules pour que $\langle u^2 \rangle$ soit égal à L^2 . Lorsqu'une telle extension des fluctuations thermiques est atteinte, la chaîne a un comportement liquide.

4.2.3 Diffusion élastique et non élastique cohérente

Afin de calculer le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ du système de la chaîne harmonique de taille N , nous allons remonter à sa définition à partir de la fonction de diffusion intermédiaire $I(\mathbf{Q}, t)$. Nous allons montrer que nous pouvons séparer ce facteur de structure dynamique en une partie *élastique* et une partie *non élastique*, et allons calculer chacune de ces parties dans le cas de chaînes finies et de chaînes infinies.

Rappelons que lors d'une mesure de diffusion des neutrons, l'intensité détectée est proportionnelle à la section efficace différentielle partielle, séparable en deux quantités (ici, on ne considère qu'un seul type de diffuseur) :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{coh} + \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial E} \right)_{inc} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{4\pi} (\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega))\tag{4.7}$$

Dans notre cas, le seul diffuseur est le carbone, dont $\sigma_{inc}^C = 0.001$ barn et $\sigma_{coh}^C = 5.551$ barn. Par conséquent, le terme cohérent sera dominant et nous n'allons nous intéresser qu'à celui-ci.

4.2.3.1 Fonction de diffusion intermédiaire

Considérons la fonction de diffusion intermédiaire $I(\mathbf{Q}, t)$, qui est par définition la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation $G(\mathbf{z}, t)$. Pour des temps très longs, les corrélations $I(\mathbf{Q}, \infty)$ deviennent indépendantes du temps (approximation ergodique) [153]. On peut donc séparer $I(\mathbf{Q}, t)$ en deux fonctions, l'une dépendant du temps et l'autre non :

$$I(\mathbf{Q}, t) = I(\mathbf{Q}, \infty) + I'(\mathbf{Q}, t)\tag{4.8}$$

Dans cette expression, on a extrait de la fonction intermédiaire les corrélations aux temps longs, et par conséquent $I'(\mathbf{Q}, t \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$. Le facteur de structure dynamique s'écrira comme la transformée de Fourier temporelle de cette fonction intermédiaire, soit :

$$\begin{aligned}S(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt (I(\mathbf{Q}, \infty) + I'(\mathbf{Q}, t)) e^{-i\omega t} \\ &= I(\mathbf{Q}, \infty)\delta(\omega) + S_{ne}(\mathbf{Q}, \omega)\end{aligned}\tag{4.9}$$

On reconnaît dans cette expression un premier terme *élastique*, ainsi qu'une partie *non élastique* $S_{ne}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt I'(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t}$ que nous exprimerons plus tard. On voit ici la signification profonde de la diffusion élastique : elle correspond à des corrélations entre diffuseurs qui restent non nulles jusqu'à des temps infinis. En réalité, le temps maximum sur lequel on peut étudier les corrélations est fixé par la résolution temporelle/énergétique du spectromètre utilisé.

Intéressons nous maintenant à l'expression de $I(\mathbf{Q}, \infty)$. En notant $\langle \dots \rangle$ la moyenne d'ensemble à l'équilibre et en ne considérant que les positions selon l'axe $(0z)$, on a par définition :

$$\begin{aligned} G(z, t) &= \frac{1}{N} \int dz' \langle \rho(z' - z, t = 0) \rho(z', t) \rangle \\ I(\mathbf{Q}, t) &= \frac{1}{N} \int dz e^{-i\mathbf{Q} \cdot z} \int dz' \langle \rho(z' - z, t = 0) \rho(z', t) \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

où ρ est la densité des diffuseurs dont les positions sont situées aux points $z_j(t)$, $\rho(z, t) = \sum_j \delta(z - z_j(t))$.

Si la limite $I(\mathbf{Q}, \infty)$ existe,¹ la corrélation entre les densités de diffuseurs doit devenir indépendante de t pour les temps longs. Par conséquent, on peut écrire :

$$\boxed{I(\mathbf{Q}, \infty) = \frac{1}{N} \int dz e^{-i\mathbf{Q} \cdot z} \int dz' \langle \rho(z' - z) \rangle \langle \rho(z') \rangle} \quad (4.11)$$

4.2.3.2 Diffusion élastique

Le problème du calcul de la diffusion élastique réside donc dans la détermination de la densité moyenne de diffuseurs dans l'espace réel. Cherchons maintenant à exprimer cette quantité dans notre système.

Considérons donc une chaîne 1D de N diffuseurs identiques aux positions $z_j = jL + u_j$, où u_j est le déplacement du diffuseur j par rapport à sa position au repos jL . La densité s'exprime :

$$\rho(z) = \sum_{j=1}^N \delta(z - z_j) \quad \text{et donc} \quad \rho(k) = \sum_{j=1}^N e^{-ikz_j} \quad (4.12)$$

L'énergie d'un état stationnaire de l'hamiltonien de la chaîne 1D harmonique s'exprime comme la somme des énergies de N oscillateurs harmoniques découplés :

$$E_{\{n\}} = \langle n_1 \dots n_N | \hat{H} | n_1 \dots n_N \rangle = \sum_{j=1}^N \hbar\omega_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$$

Par conséquent, en définissant la fonction de partition Z par $Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{\{n\}}}$, on a :

$$\begin{aligned} \langle \rho(k) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{\{n\}}} \sum_{j=1}^N e^{-ikz_j} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{\{n\}}} \sum_{j=1}^N e^{-ik(jL + u_j)} \end{aligned} \quad (4.13)$$

1. En pratique, on peut montrer qu'elle existe toujours : tout système réel est plongé dans un bain thermique, ce qui assure l'amortissement des oscillations aux temps longs.

Or la somme sur tous les états possibles n'influe pas sur la position relative dans la chaîne d'une molécule par rapport aux autres, mais seulement sur le déplacement du centre de masse de la chaîne ainsi que sur les vibrations des molécules. L'équation (4.13) s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\langle \rho(k) \rangle &= \sum_{j=1}^N e^{-ijkL} \frac{1}{Z} \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{\{n\}}} e^{-iku_j} \\ &= \sum_{j=1}^N e^{-ijkL} \langle e^{-iku_j} \rangle\end{aligned}\quad (4.14)$$

Pour tout opérateur \hat{A} pouvant se décomposer comme une combinaison linéaire simple d'opérateurs création et annihilation de phonon, l'identité de Bloch nous dit que :

$$\langle e^{\hat{A}} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle \hat{A}^2 \rangle} \quad (4.15)$$

Par conséquent, puisque l'opérateur déplacement se décompose effectivement en une combinaison linéaire d'opérateurs \hat{a} et \hat{a}^\dagger [150, 152, 153] et que $\langle u_j^2 \rangle = \langle u^2 \rangle$, on peut écrire :

$$\langle \rho(k) \rangle = \sum_{j=1}^N e^{-ijkL - \frac{k^2}{2} \langle u_j^2 \rangle} = e^{-\frac{k^2}{2} \langle u^2 \rangle} \times \frac{\sin\left(\frac{kLN}{2}\right)}{\sin\left(\frac{kL}{2}\right)} \quad (4.16)$$

Nous reconnaissons ici le produit d'une gaussienne et de la transformée de Fourier d'un peigne de Dirac. La transformée de Fourier d'un produit étant le produit de convolution des transformées de Fourier, on en déduit la densité moyenne dans l'espace réel :

$$\langle \rho(z) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle u^2 \rangle}} \sum_{j=1}^N e^{-(z-jL)^2/2\langle u^2 \rangle} \quad (4.17)$$

qui n'est autre qu'une somme de gaussiennes centrées autour des positions d'équilibre jL , et dont la largeur est définie par le déplacement carré moyen.

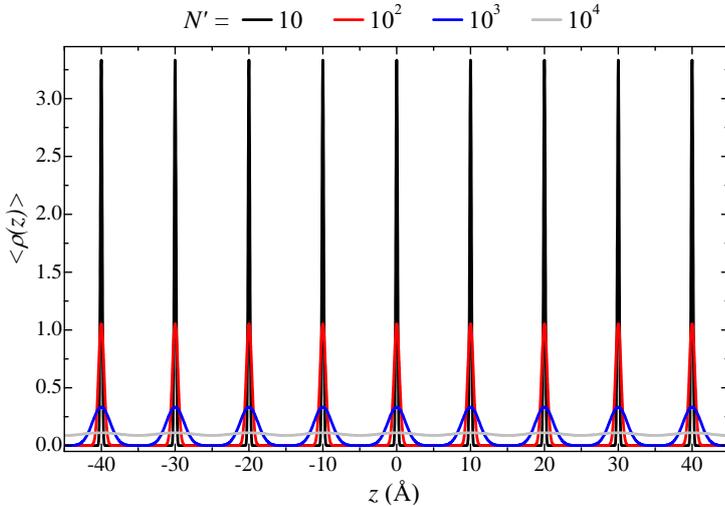


Fig. 4.3 – Densité linéaire moyenne $\langle \rho(z) \rangle$ pour différentes tailles de systèmes 1D aux bords durs, avec $L = 10 \text{ \AA}$, $m = m_{\text{C}_{60}}$, $T = 300 \text{ K}$ et $c = 3500 \text{ m.s}^{-1}$, calculée à partir des eq. (4.17) et (4.6).

Nous pouvons visualiser cette densité pour différentes tailles de systèmes sur la Fig. 4.3. En prenant des valeurs raisonnables de température et de vitesse du son, on voit qu'il faudra un très

grand nombre de molécules avant de tendre vers la densité uniforme – et donc le liquide. Pour des chaînes de l'ordre de la centaine de C_{60} , les molécules restent à des positions bien définies.

Calculons à présent $I(\mathbf{Q}, \infty)$ pour déterminer l'intensité diffusée par un tel système. On se place dans le cas où le vecteur \mathbf{Q} est parallèle aux chaînes de C_{60} et :

$$\begin{aligned} I(Q, \infty) &= \frac{1}{N} \int dz e^{-iQz} \int dz' \langle \rho(z' - z) \rangle \langle \rho(z') \rangle \\ &= \frac{1}{2N\pi \langle u^2 \rangle} \sum_{j,j'=1}^N \int dz e^{-iQ.z} \int dz' e^{-((z'-z)-jL)^2/2\langle u^2 \rangle} e^{-(z'-j'L)^2/2\langle u^2 \rangle} \end{aligned}$$

On reconnaît le produit de convolution de deux gaussiennes, et on peut écrire que :

$$\int dy \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2} e^{-(y-m_1)^2/2\sigma_1} e^{-(z-y-m_2)^2/2\sigma_2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}} e^{-(z-m_1-m_2)^2/2(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}$$

On en déduit donc :

$$\begin{aligned} I(Q, \infty) &= \frac{1}{N} \sum_{j,j'=1}^N \int dz e^{-iQ.z} \frac{1}{\sqrt{4\pi \langle u^2 \rangle}} e^{-(z-(j+j')L)^2/4\langle u^2 \rangle} \\ &= \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{4\pi \langle u^2 \rangle}} \sum_{j,j'=1}^N \sqrt{2\langle u^2 \rangle} e^{-\langle u^2 \rangle Q^2 + iQL(j+j')} = \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \sum_{j,j'=1}^N e^{iQL(j+j')} \end{aligned}$$

Et enfin :

$$\boxed{I(Q, \infty) = \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\langle u^2 \rangle Q^2} \left(\frac{\sin\left(\frac{QL}{2} N\right)}{\sin\left(\frac{QL}{2}\right)} \right)^2} \quad (4.18)$$

Finalement, l'équation (4.18) exprime que $I(Q, \infty)$ n'est rien d'autre que l'intensité diffractée par une chaîne cristalline de taille N (cf. annexe A), multipliée par un terme de Debye-Waller dont l'expression dépend linéairement de N . Dans le cas d'un échantillon sous la forme d'une poudre, il faut bien entendu moyenner l'expression (4.18) sur les orientations de \mathbf{Q} comme nous l'avons fait dans le chapitre 2.

Prenons \mathbf{Q} parallèle aux chaînes, l'intensité élastique en $Q = Q_1 = 2\pi/L$ vaudra :

$$I(Q, \infty) \xrightarrow{Q \rightarrow Q_1} \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-Q_1^2 \frac{NL^2 k_B T}{2\pi^2 mc^2}} \quad (4.19)$$

L'évolution de l'intensité élastique diffusée par un système harmonique 1D de taille finie est montrée sur la Fig. 4.4. Lorsque la chaîne n'est pas trop grande, l'augmentation de sa taille entraîne celle du nombre de diffuseurs et donc de l'intensité élastique. Mais au delà d'une taille de chaîne critique $N_c = \frac{mc^2}{2k_B T}$, le désordre dynamique remporte la compétition entre le terme de Debye-Waller et le nombre de diffuseurs, et l'intensité élastique diminue. Pour des chaînes très grandes, l'intensité élastique tendra vers 0, révélant la perte de l'ordre à grande distance et aux grands temps. Ce comportement est celui d'un liquide. De plus, ce comportement liquide est atteint pour des chaînes plus courtes à des températures plus élevées. Il est cependant important de noter que ces calculs s'appliquent à un système *harmonique*, et il est peu probable que l'approximation harmonique reste valable à des températures très élevées.

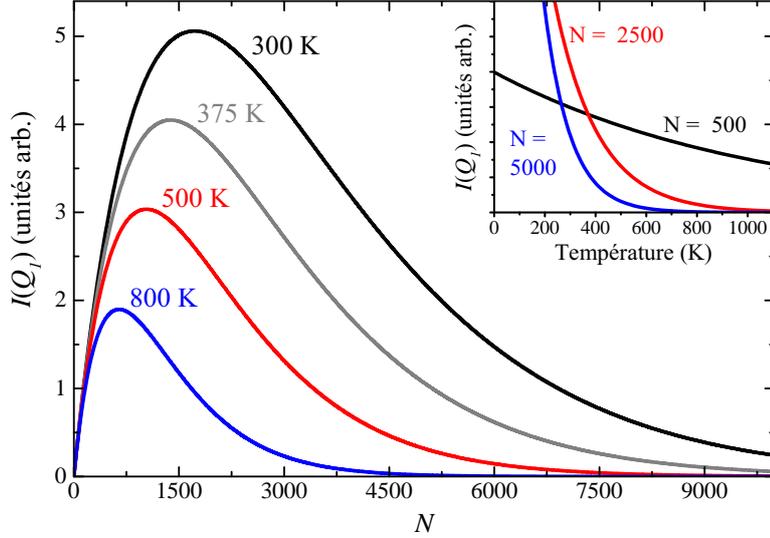


Fig. 4.4 – Évolution en fonction de N et T de l'intensité du signal élastique autour de $Q = Q_1$, $I(Q_1, \infty)$, pour $c = 3\,500 \text{ m.s}^{-1}$ et $L = 10 \text{ \AA}$, calculée à partir de l'éq. (4.19).

L'intensité *élastique* diffusée par une chaîne harmonique est nulle si cette dernière est de taille infinie, et toujours non nulle si elle est de taille finie. Puisque l'intensité élastique est synonyme de corrélations se manifestant aux temps longs, ces deux cas extrêmes caractérisent deux états très différents : celui d'un liquide et celui d'un cristal. Cette remarque s'applique aussi à d'autres types de modèles où les interactions sont à courte portée, comme le modèle d'Ising par exemple : il faut donc bien garder à l'esprit que l'ordre à 1D à température non nulle est interdit *seulement* dans la limite d'un système *infini*. Pour des systèmes de taille limitée et/ou pour des températures relativement basses,² l'ordre à longue distance est toujours permis.

Un ordre à température non nulle dans un système infini n'est néanmoins pas toujours proscrit : en effet, dans l'hypothèse d'interactions à longue portée, un ordre peut s'installer dans un système 1D infini, et des transitions de phases peuvent avoir lieu [2].

Puisqu'elles sont caractérisées par des ordres différents, ces deux "phases" liquide harmonique et cristal harmonique ont des dynamiques différentes, et donc des signatures spécifiques en diffusion inélastique des neutrons. Nous allons donc maintenant nous intéresser au terme non élastique que nous avons laissé de côté au début de ce développement (eq. 4.9).

4.2.3.3 Diffusion non élastique

Soit un cristal de dimension $D (= 1, 2 \text{ ou } 3)$ dans lequel on repère la position d'un atome j par $\mathbf{r}_j = \mathbf{l} + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_j(t)$, où \mathbf{l} est la position de la maille, \mathbf{d}_j la position de l'atome j à l'équilibre dans la maille, et $\mathbf{u}_j(t)$ son déplacement par rapport à l'équilibre à l'instant t . Dans le cadre de l'approximation harmonique et en ne considérant qu'un seul type d'atome, l'expression générale du facteur de structure dynamique est alors [150, 153] :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N \hbar} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)} e^{-W_j(\mathbf{Q})} e^{-W_i(\mathbf{Q})} e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j(0))} e^{-i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(t))} \quad (4.20)$$

2. Cela dépend bien sûr de la constante de couplage, de la masse des molécules, etc. . .

où l'on note N le nombre de diffuseurs. En notant r le nombre d'atomes par maille (et donc N/r le nombre de mailles) et en posant $\mathbf{R} = \mathbf{l} - \mathbf{l}'$, on remarque la propriété suivante :

$$\sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{l} - \mathbf{l}')} = \frac{N}{r} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} \quad \text{à cause de la symétrie de translation} \quad (4.21)$$

L'expression (4.20) se simplifie en :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2r\pi\hbar} \sum_{ij} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t)} \quad (4.22)$$

où, en reprenant la notation du § 3.3.1 et en s'aidant de la ref. [153] :

$$F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t) = \frac{\hbar}{2m} \frac{1}{Dr} \sum_{i=1}^{Dr} \frac{r}{N} \sum_{\{\mathbf{k}_p\}^{\text{ZB}}} \frac{|\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}(j|\mathbf{k})|^2}{\omega_{i, \mathbf{k}_p}} \times \left[(n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) + 1) e^{i(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} + \omega_{i, \mathbf{k}_p} t)} + n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) e^{i(-\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} - \omega_{i, \mathbf{k}_p} t)} - (2n(\omega_{i, \mathbf{k}_p}) + 1) \right] \quad (4.23)$$

On reconnaît dans cette expression la somme des termes de création de phonon (proportionnel à $(n+1)$), d'annihilation de phonon (proportionnel à n) et de Debye-Waller (proportionnel à $-(2n+1)$). Dans l'expression (4.22), on voit apparaître le facteur de forme du motif (fullerène) qui vibre (somme sur i, j), ainsi que le facteur de structure du cristal (somme sur \mathbf{R}).

Les équations (4.22) et (4.23) sont valables dans les deux cas que nous envisageons, *i.e.* celui d'une chaîne harmonique finie ou infinie. Cependant, dans le cas de la chaîne de taille finie (pas trop grande) nous avons vu que le déplacement carré moyen des molécule restait très faible par rapport à la distance inter-moléculaire.

- Par conséquent, pour les chaînes de taille finies, on pourra raisonnablement faire l'approximation $F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t) \rightarrow 0$, et donc :

$$e^{F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t)} \rightarrow 1 + \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j(0)) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(t)) \rangle + \mathcal{O}\left(\langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_j(0)) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_i(t)) \rangle\right) \quad (4.24)$$

dans l'approximation de la diffusion à un phonon. Cela résulte en la séparation de l'intensité diffusée en une partie élastique et une partie inélastique, le terme constant de la décomposition faisant sortir une fonction $\delta(\omega)$ – l'élastique, que nous venons de calculer.

- Dans le cas de la chaîne infinie, cette approximation n'est plus valide puisque les u_j deviennent infiniment grands. Par conséquent, nous devons calculer $F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t)$ en ne négligeant aucune contribution de phonon.

4.2.3.3.a Cas de la chaîne infinie

Attaquons nous maintenant au calcul de $F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t)$ dans le cas d'une chaîne infinie. Nous allons faire les hypothèses suivantes :

Hyp. 1 – On ne regarde que des échelles de temps assez longues, *i.e.* on ne s'intéresse qu'à la branche acoustique, qui concerne les mouvements en phase de l'ensemble des atomes de la maille. Les fullerènes sont donc considérés comme des entités rigides, et on ne s'intéresse qu'aux mouvements des centres de masses des fullerènes. On supprimera donc de l'expression (4.23) la somme sur les branches de phonons i .

Hyp. 2 – Le spectre est linéaire pour les phonons acoustiques, et on ne considère que les phonons longitudinaux (AL).³ Cela signifie que l'on se place dans un régime tel que $\omega = c|k|$, ce qui est valable pour des k tels que $|k|L \ll 1$. En notant le vecteur de transfert d'un neutron diffusé comme la somme d'un vecteur du réseau réciproque \mathbf{Q}_n et du vecteur directeur du phonon créé ou annihilé \mathbf{k} , $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_n + \mathbf{k}$, cela revient à dire que la diffusion envisagée ici n'aura lieu qu'aux proches abords d'un nœud du réseau réciproque.

Hyp. 3 – On se place à une température suffisamment élevée pour que $\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}_p} \ll 1$ et par conséquent $n_{\mathbf{k}_p} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}_p} - 1}} \simeq \frac{1}{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}_p}} \gg 1$.

Hyp. 4 – On se place dans une géométrie d'expérience telle que l'échantillon est une fibre monocristalline et où les vecteurs \mathbf{Q} sont toujours colinéaires à l'échantillon.

Dans le cadre de ces hypothèses, on peut montrer que le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$ prend la forme (le détail du calcul est entièrement reporté dans l'annexe C) :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{N}{r^2} \frac{|F(\mathbf{Q})|^2}{Lc\hbar} \frac{8\alpha_n^2}{\left(\alpha_n^2 + \left(Q - Q_n + \frac{\omega}{c}\right)^2\right) \left(\alpha_n^2 + \left(Q - Q_n - \frac{\omega}{c}\right)^2\right)}$$

où $\alpha_n = \frac{2n^2\pi^2k_B T}{Lr m c^2}$ et $|F(\mathbf{Q})|^2 = \sum_{ij} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)} = r^2 \text{sinc}^2(Qr_{C_{60}})$

(4.25)

où c est la vitesse du son dans la chaîne, m la masse d'un atome de carbone et $r = 60$ le nombre d'atomes par maille, et où $F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme de la molécule diffusant – le C_{60} dans notre cas.

Il est à noter qu'il n'y a pas ici de *diffusion élastique* puisque, le déplacement des molécules devenant infiniment grand, nous n'avons pas fait l'approximation usuelle qui consiste à

3. Les fullerènes peuvent se mouvoir dans toutes les directions de l'espace, et il y aura donc deux branches dégénérées de phonons transverses (AT) (tube homogène). L'interaction tube- C_{60} étant différente de l'interaction C_{60} - C_{60} , on imagine aisément des vitesses du son différentes dans les deux cas AL ou AT, et même une distribution de c dans le cas AT due à la distribution de diamètres. Cependant, du fait du facteur $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_p})^2$, les phonons AT seront toujours visibles et auront la même intensité dans les deux configurations ortho et para. La soustraction des données qui est faite supprime donc leur contribution, et il est raisonnable de ne pas tenir compte des phonons transverses en première approximation.

développer en série entière le terme $e^{F(\mathbf{Q}, t)}$.

L'ensemble de l'intensité observée est donc de nature *inélastique*, ce qui est cohérent avec l'annulation de la diffusion élastique observée dans le cas de chaînes harmoniques infinies démontrée au § 4.2.3.2.

On reconnaît en (4.25) l'expression donnée dans les références [5, 51, 163] pour une chaîne linéaire atomique, au facteur $F(\mathbf{Q})$ près. C'est donc la densité d'état de phonons acoustiques 1D qui contribue au facteur de structure dynamique comme le produit de deux lorentziennes dont la largeur est régie par le paramètre α_n .

Sans tenir compte de $F(\mathbf{Q})$, l'intégrale en Q de (4.25) résulte en une lorentzienne en ω de largeur totale à mi-hauteur $2c\alpha_n$:

$$\begin{aligned} S(\omega) &= \frac{N}{r^2 L c \hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dQ \frac{8\alpha_n^2}{\left(\alpha_n^2 + \left(Q - Q_n + \frac{\omega}{c}\right)^2\right) \left(\alpha_n^2 + \left(Q - Q_n - \frac{\omega}{c}\right)^2\right)} \\ &= \frac{N}{r^2 L c \hbar} \frac{4\pi\alpha_n c^2}{\omega^2 + \left(\frac{1}{2}2c\alpha_n\right)^2} \end{aligned} \quad (4.26)$$

et on vérifie bien que l'intensité totale ne dépend que du nombre de mailles ainsi que du volume d'une maille (ou, puisque nous sommes à 1D, de l'extension d'une maille) :

$$S_{total} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\omega) = \frac{N}{r^2 L c \hbar} \times 4c\pi^2 = \frac{4\pi^2 N}{r^2 L \hbar} \quad (4.27)$$

Ainsi, dans le cadre de ce modèle de la chaîne infinie harmonique, $S(\omega)$ est une lorentzienne dont la largeur diminue avec la température et dont l'intensité intégrée reste constante en fonction de T . En corrigeant $S(\omega)$ par le facteur de Bose, on obtient la partie imaginaire de la susceptibilité divisée par la fréquence (que l'on appelle "susceptibilité" par abus de langage), susceptibilité qui est dépendante de la température ce système :

$$\boxed{\omega^{-1} \chi''(\omega) \simeq \frac{\hbar}{k_B T} S(\omega) = \frac{8n^2 \pi^3 N}{m c L^2 r^3} \frac{1}{\omega^2 + c^2 \alpha_n^2} \quad \text{où : } \alpha_n = \frac{2n^2 \pi^2 k_B T}{L r m c^2}} \quad (4.28)$$

Ce résultat est inhabituel puisque dans un système harmonique on s'attend à ce que la susceptibilité ne dépende pas de la température. Cette dépendance en température de la susceptibilité provient de la taille infinie de la chaîne, et donc de son caractère liquide : à cause de cela, le temps de vie des excitations n'est plus infini mais varie fortement avec la température. Cette diminution du temps de vie des phonons est généralement attribuée à une anharmonicité. Mais dans le cas de la chaîne 1D infinie, c'est la perte de structure à longue distance qui amorti les phonons (du fait des interactions multi-phonons), même si le système est harmonique.

Dans la réalité, notre échantillon n'est pas une fibre mais une "poudre 2D". De plus, nos mesures ont été réalisées majoritairement sur des spectromètres de type temps de vol, dont la géométrie implique que \mathbf{Q} n'est pas tout le temps parallèle à l'échantillon. Dans ce cas, l'expression de la diffusion est plus compliquée (annexe C) et doit se calculer numériquement. Dans le cas du temps de vol, nous simulons une carte $S(\mathbf{Q}, \omega)$ telle que celle représentée Fig. 4.5.

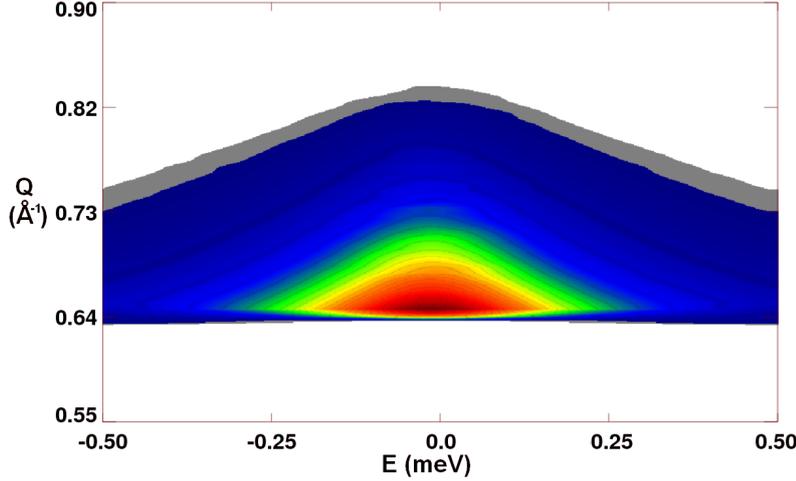


Fig. 4.5 – Carte $S(Q, \omega)$ simulée d'après l'équation (C.15). On retrouve la forme en "cerf-volant" observée expérimentalement, et on peut jouer sur l'extension en Q du signal en faisant varier la largeur de la distribution hors plan des orientations des tubes.

Il est à noter que malgré la complexité de l'équation (C.15) et l'introduction du facteur de forme de la molécule vibrante, l'intégration numérique en Q de la diffusion simulée Fig. 4.5 résulte tout de même en une lorentzienne en ω , dont la largeur et l'intensité sont gouvernées par le facteur $\alpha_{n=1}$.

Ainsi, la relation entre la largeur de la densité d'état, la vitesse du son et la température doit nous permettre – dans le cas où les chaînes seraient très longues – de déterminer expérimentalement la vitesse du son, comme cela fut fait dans le cas du cristal $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ [7] et malgré le fait que nous ne disposions pas de monocristal.

4.2.3.3.b Cas de la chaîne de taille finie

Dans l'hypothèse où l'extension spatiale des chaînes restreint la valeur du $\langle u^2 \rangle$ à des valeurs inférieures au paramètre de maille, l'approximation (4.24) est valide, ce qui résulte en la séparation de la diffusion en intensités élastique et inélastique. La diffusion élastique a déjà été calculée dans le paragraphe 4.2.3.2, aussi, intéressons nous maintenant à la diffusion inélastique par un cristal harmonique 1D de taille finie.

Dans le cadre de ce modèle et en ne tenant compte que de la diffusion à un phonon de la branche acoustique, on a vu au § 3.3.1 que nous pouvions écrire l'intensité inélastique comme :

$$S_{\text{inél}}(\mathbf{Q}, \omega) \propto \frac{2\pi}{L} \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \frac{|F(\mathbf{Q}|\mathbf{k})|^2}{m\omega_{\mathbf{k}}} \left[(1 + n(\omega_{\mathbf{k}})) \delta(\mathbf{k} - (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) + n(\omega_{\mathbf{k}}) \delta(\mathbf{k} + (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}}) \right] \quad (4.29)$$

$$\text{avec : } |F(\mathbf{Q}|\mathbf{k})|^2 = \left| \sum_j e^{-W_j(\mathbf{Q})} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}(j|\mathbf{k})) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}_j} \right|^2$$

où m dénote maintenant la masse d'un fullerène, l'indice de branche i ayant été omis dans les notations des pulsations et des vecteurs d'onde car on ne considère ici que la branche des phonons acoustiques longitudinaux.

Spectromètre trois-axes et fibre de peapods monocristalline

Cherchons maintenant à exprimer $S_{\text{inél}}(\omega)$ pour des \mathbf{Q} toujours parallèles à une fibre de peapods, ce qui correspond à une expérience sur un spectromètre trois-axes⁴ : dans ce cas, $|F(\mathbf{Q}|\mathbf{k})|^2 = Q^2 F^2(Q) = Q^2 60^2 \text{sinc}^2(Qr_{C_{60}})$. Plaçons nous à une température suffisamment élevée pour que $n(\omega_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - 1} \simeq \frac{1}{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \gg 1$. On a alors, en ne regardant que le premier terme en n :

$$\begin{aligned} S_{\text{inél}}(\mathbf{Q}, \omega) &= \frac{2\pi}{L} \sum_{\{\mathbf{k}\} \in \text{ZB}} \frac{|F(\mathbf{Q}|\mathbf{k})|^2}{m\omega_{\mathbf{k}}} [(1 + n(\omega_{\mathbf{k}})) \delta(\mathbf{k} - (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}}) \\ &\quad + n(\omega_{\mathbf{k}}) \delta(\mathbf{k} + (\mathbf{Q} + \mathbf{Q}_n)) \delta(\omega + \omega_{\mathbf{k}})] \\ &= \frac{2\pi}{L} \sum_{\{k\} \in \text{ZB}} \frac{F^2(Q)}{\omega_k} \frac{Q^2}{m} \frac{k_B T}{\hbar\omega_k} [\delta(k - Q - Q_n) \delta(\omega - \omega_k) + \delta(k + Q + Q_n) \delta(\omega + \omega_k)] \end{aligned}$$

La somme sur l'ensemble des $\mathbf{k} \in \text{ZB}$ revient à une somme sur les k_p , p variant de 1 à N . Si l'on se place dans le cas où N est assez grand pour pouvoir passer à la limite intégrale, et en rappelant que $\omega_k = \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \right|$, on a :

$$\begin{aligned} S_{\text{inél}}(Q, \omega) &\simeq \frac{2\pi}{L} \frac{k_B T}{m\hbar} \frac{NL}{2\pi} F^2(Q) \int_{-\pi/L}^{\pi/L} dk \frac{Q^2}{\omega_k^2} [\delta(k - Q - Q_n) \delta(\omega - \omega_k) + \delta(k + Q + Q_n) \delta(\omega + \omega_k)] \\ S_{\text{inél}}(Q, \omega) &\simeq \frac{NL^2 k_B T}{4\hbar mc^2} F^2(Q) \frac{Q^2}{\left| \sin\left(\frac{QL}{2}\right) \right|^2} \times \delta\left(\omega \pm \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{QL}{2}\right) \right|\right) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Une façon simple de calculer numériquement $S(Q, \omega)$ est de convoluer cette formule par une résolution expérimentale gaussienne de largeur σ :

$$\begin{aligned} S(Q, \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt S_{\text{inél}}(Q, t) \times \frac{e^{-(\omega-t)^2/2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \\ &= \frac{NL^2 k_B T}{4\hbar mc^2} F^2(Q) \frac{Q^2}{\sin^2\left(\frac{QL}{2}\right)} \times e^{-(\omega \pm \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{QL}{2}\right) \right|)^2/2\sigma^2} \end{aligned} \quad (4.31)$$

Dans cette géométrie d'expérience particulière, nous devrions donc directement observer les courbes de dispersion des phonons acoustiques, comme représenté sur la Fig. 4.6(a) montrant une simulation numérique à partir de l'eq. (4.31). Nous observons sur la Fig. 4.6(a) une extinction vers $Q = 0.86 \text{ \AA}^{-1}$, elle est due au facteur de forme de la sphère homogène en $\text{sinc}^2(Qr_{C_{60}})$.

Spectromètre trois-axes et plan parfait de peapods

Plaçons nous dans le cadre d'un papier parfaitement 2D de peapods et de \mathbf{Q} parallèle à ce plan pour tout transfert d'énergie. On a alors :

$$S_{\text{inél}}(Q, \omega) = \frac{NL^2 k_B T}{4\hbar mc^2} F^2(Q) \int_0^{2\pi} d\phi_t \frac{(Q \cos \phi_t)^2}{\sin^2\left(\frac{QL}{2} \cos \phi_t\right)} \times \delta\left(\omega \pm \frac{2c}{L} \left| \sin\left(\frac{QL}{2} \cos \phi_t\right) \right|\right) \quad (4.32)$$

4. Durant cette thèse, du temps de faisceau nous a été attribué sur le spectromètre trois axes à neutrons froids PANDA, à FRM2, mais à la suite de problèmes techniques sur le réacteur, cette expérience n'a jamais été réalisée.

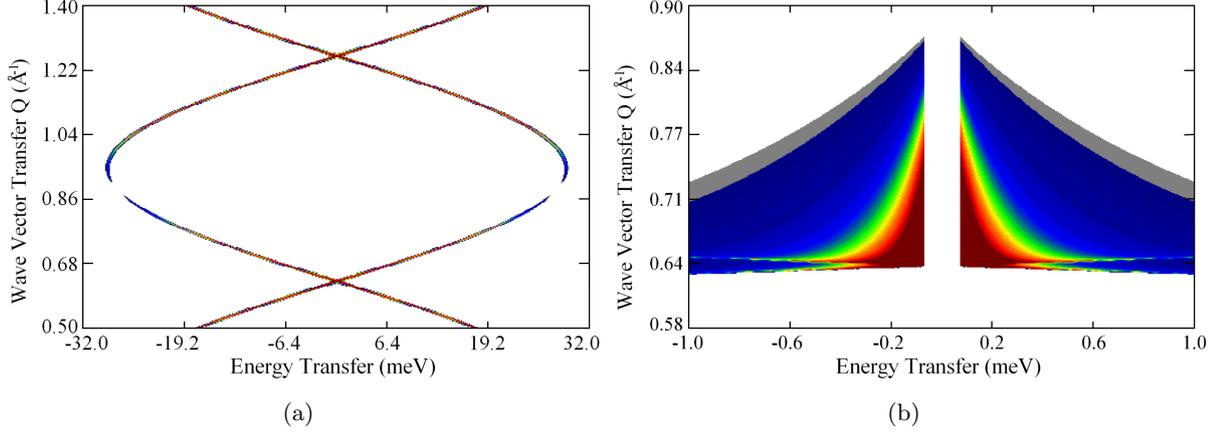


Fig. 4.6 – Facteur de structure dynamique inélastique $S(Q, \omega)$ simulé dans le cas d’une fibre de peapods monocristalline (a) et d’un plan parfaitement 2D (b), observés sur un spectromètre trois axes sur lequel on choisit \mathbf{Q} toujours colinéaire à l’échantillon pour tout transfert d’énergie. Paramètres : $L = 10 \text{ \AA}$, $c = 3.5 \text{ km.s}^{-1}$ et résolution de $FWHM = 25 \text{ } \mu\text{eV}$.

Et, avec une résolution expérimentale :

$$S(Q, \omega) \simeq \frac{NL^2 k_B T}{4\hbar m c^2} F^2(Q) \int_0^{2\pi} d\phi_t \frac{(Q \cos \phi_t)^2}{\sin^2 \left(\frac{QL}{2} \cos \phi_t \right)} \times e^{-(\omega \pm \frac{2c}{L} |\sin(\frac{QL}{2} \cos \phi_t)|) / 2\sigma^2} \quad (4.33)$$

Dans cette configuration, les branches de phonons acoustiques devraient être visibles autour de $Q = 0.64 \text{ \AA}^{-1}$ – à condition d’avoir une bonne résolution en Q . Mais la moyenne sur toutes les orientations résulte en un regroupement de l’intensité autour de la zone élastique, intensité qui évolue en ω^{-2} (Fig. 4.6(b)).

Spectromètre temps de vol et distribution hors plan des orientations

Dans le cas d’un spectromètre temps de vol, la géométrie est plus compliquée ; elle est détaillée dans l’annexe C. Nous introduisons aussi la distribution hors plan des orientation des peapods, $p(u)$, centrée autour de $u = \pi/2$. Nous obtenons ainsi cette expression à intégrer numériquement :

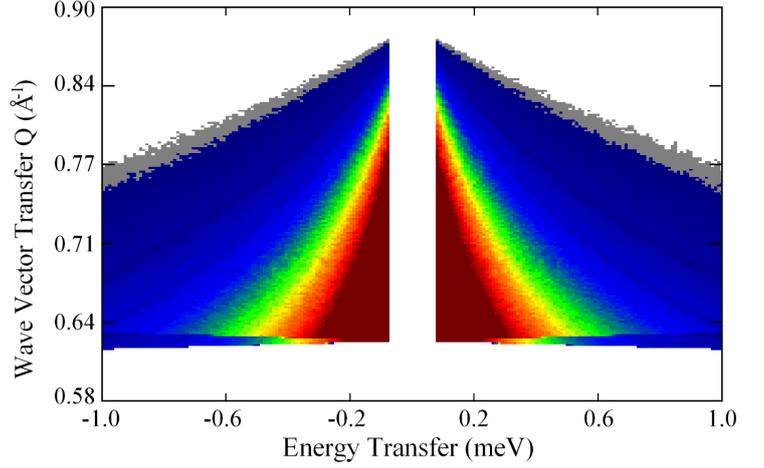
$$S(Q, \omega) \simeq \frac{NL^2 k_B T}{4\hbar m c^2} F^2(Q) \int_{\phi_t=0}^{2\pi} \int_{\theta_t=0}^{\pi} d\phi_t d\theta_t \sin \theta_t \frac{p(u)(Q \cos \xi)^2}{\sin^2 \left(\frac{QL}{2} \cos \xi \right)} \times e^{-(\omega \pm \frac{2c}{L} |\sin(\frac{QL}{2} \cos \xi)|) / 2\sigma^2} \quad (4.34)$$

avec les relations :

$$\begin{aligned} \cos(\xi) &= -\cos(\theta_t) \left(\frac{Q\lambda_i}{4\pi} + \frac{\pi\hbar\omega}{Q\lambda_i E_i} \right) + \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \sqrt{1 - \left(\frac{Q\lambda_i}{4\pi} + \frac{\pi\hbar\omega}{Q\lambda_i E_i} \right)^2} \\ \cos(u) &= \cos(\theta_t) \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_i Q_n}{4\pi} \right)^2} + \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \left(\frac{\lambda_i Q_n}{4\pi} \right) \\ p(u) &= A e^{-\frac{\cos^2(u)}{\sigma^2}} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sin(FWHM/2)}{\sqrt{\ln(2)}} \end{aligned}$$

L’intégration numérique de cette expression (4.34) résulte en la carte $S(Q, \omega)$ représentée Fig. 4.7, qui reproduit bien la forme du signal observé sur IN5 et TOFTOF (cf. § 3.4.2).

Fig. 4.7 – Facteur de structure dynamique inélastique $S(Q, \omega)$ simulé dans le cas d'un échantillon réel, possédant une distribution hors plan principal de ses orientations, observé sur un spectromètre TOF. Paramètres : $L = 10 \text{ \AA}$, $c = 3.5 \text{ km.s}^{-1}$, résolution de $FWHM = 25 \text{ \mu eV}$ et distribution hors plan de $FWHM = 60^\circ$ (déterminée par diffraction).



Remarquons que dans l'expression (4.34), la dépendance en température n'est présente que dans le facteur de proportionnalité, et par conséquent, la correction de la dépendance de Bose de l'intensité doit résulter en une susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ *indépendante de la température*.

De plus, après intégration numérique de plusieurs simulations en faisant varier les différents paramètres, il apparaît que l'intensité du signal varie en fonction du paramètre c , tel que :

$$S(\omega, c) = \frac{c'}{c} \times S(\omega, c') \quad (4.35)$$

En effet, le signal observé dans ce modèle n'est autre que la densité d'état des phonons acoustiques ; or celle-ci vaut exactement $1/c$ aux basses énergies.

4.2.4 Résumé de ces deux modèles

Pour résumer ces développements, remarquons que les deux modèles employés – chaîne infinie et chaîne de taille finie – permettent *a priori* de reproduire la forme en cerf-volant du signal observé (Fig. 3.11(a)). Cette forme asymétrique en Q est due à la moyenne sur "poudre" des orientations de Q par rapport à l'échantillon, comme nous l'avons vu pour la diffraction.

Cependant, les deux modèles traduisent des comportements dynamiques différents, et leur signature dans la diffusion est donc tout à fait caractéristique :

Pour la chaîne infinie :

- L'intensité diffusée est de nature entièrement inélastique : pas de pic de Dirac.
- La susceptibilité évolue comme $\omega^{-1}\chi''(\omega) \propto (\omega^2 + AT^2)^{-1}$.

Pour la chaîne de taille finie :

- L'intensité diffusée est de nature à la fois élastique et inélastique.
- La susceptibilité n'évolue pas en température.
- L'intensité du signal inélastique est proportionnelle à $1/c$ et évolue comme ω^{-2} . La forme du signal ne dépend donc pas de c , de T ni de tout autre paramètre, ces derniers n'influençant que l'intensité du signal.

4.3 La théorie à l'épreuve de l'expérience

4.3.1 Résultats expérimentaux – Temps de vol

Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre IN5, et les résultats obtenus entre 260 K et 420 K sont résumés sur la Fig. 4.8 :

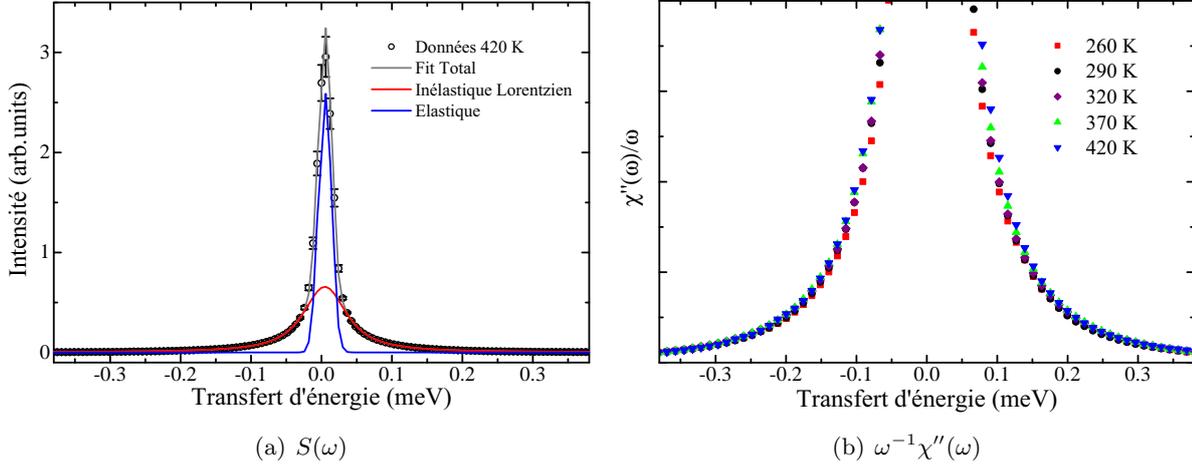


Fig. 4.8 – (a) Intégration en Q du signal observé sur IN5 à 420 K pour les seules chaînes de C_{60} pour obtenir $S(\omega)$. Pour le modéliser, nous devons utiliser à la fois une contribution élastique et une contribution lorentzienne. – (b) Évolution en température de la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ pour les peapods monomères. Les barres d'erreurs sont omises pour une meilleure lisibilité.

La Fig. 4.8(a) montre que la diffusion comporte une composante élastique, et nous voyons sur la Fig. 4.8(b) que la susceptibilité n'évolue pas dans la gamme de températures étudiée. En conséquence, les chaînes de fullerènes doivent être considérées comme étant de taille finie. Cette extension limitée du système entraîne le développement d'un ordre à grande portée et aux grands temps, qui se traduit dans la diffusion par une composante élastique, ainsi qu'une évolution bosonique de l'intensité – et donc une susceptibilité indépendante de T .

Sachant que les chaînes sont de taille finie et ont un comportement cristallin, nous disposons de tout le formalisme développé au § 4.2 pour extraire des grandeurs caractéristiques du système.

4.3.1.1 Détermination de la vitesse du son dans les chaînes monomères

Nous allons déterminer la vitesse du son dans les chaînes de C_{60} monomères en comparant les mesures effectuées sur peapods monomères et les peapods polymères, pour lesquels la vitesse du son est connue.

En effet, en appliquant les bonnes conditions de température et de pression, il est possible de polymériser le C_{60} bulk à une, deux ou trois dimensions, et la mesure de la vitesse du son selon différentes directions est possible sur des monocristaux [172]. Étant donnée la grande différence de profondeur de puits de potentiel entre une liaison covalente et une interaction de type van der Waals, nous pouvons certainement supposer que la vitesse du son dans une chaîne polymère ne dépend pas de son environnement, que la chaîne soit dans un nanotube de carbone ou dans le bulk. Soifer *et al.* [172] mesurent une vitesse du son le long de la chaîne polymère (phase orthorhombique) de $c_{poly} = 6.0 \text{ km.s}^{-1}$ – contre une vitesse du son de $3.27 \pm 0.07 \text{ km.s}^{-1}$ selon la

direction $\langle 110 \rangle$ du C_{60} bulk monomère. Le rapport $c_{poly}^{bulk}/c_{mono}^{bulk} \simeq 1.8$ reflète la grande différence de force de liaison entre les chaînes monomères et polymères.

Puisque les deux systèmes se comportent comme des cristaux, leurs susceptibilités doivent être identiques à un facteur de proportionnalité près, ce dernier étant le ratio des vitesses du son dans les deux systèmes.

Pour pouvoir comparer les données des deux échantillons, nous devons les normaliser à la masse de C_{60} dans l'échantillon (le pourcentage en masse de C_{60} dans les peapods ne changeant pas lors de la polymérisation, le ratio $\frac{L}{\tau}$ entre la distance inter- C_{60} et le taux de remplissage doit être le même pour les monomères et les polymères) :

$$m_{C_{60}} = \frac{m_{peapods}}{1 + \frac{2\pi\sigma\tau_t L}{60\tau} \frac{1}{1 - \tau_{imp.}}} \quad (4.36)$$

où $\tau_{imp.}$ dénote le pourcentage d'impuretés non carbonées présentes dans les tubes. Ce pourcentage a été déterminé par ATG lors de la synthèse et vaut 7.24 % (Fig. 1.7). Nous devons aussi normaliser à l'intensité qui provient du facteur de forme d'un C_{60} :

$$F^2(Q_1) = \text{sinc}^2(Q_1 r_{C_{60}}) \quad (4.37)$$

pour $Q_1 = 2\pi/L$, L étant la distance inter- C_{60} dans les monomères ou les polymères déterminées par diffraction (*cf.* Fig. 1.10(b) : $L_{mono} \simeq 9.85 \text{ \AA}$ et $L_{poly} \simeq 9.1 \text{ \AA}$ à température ambiante).

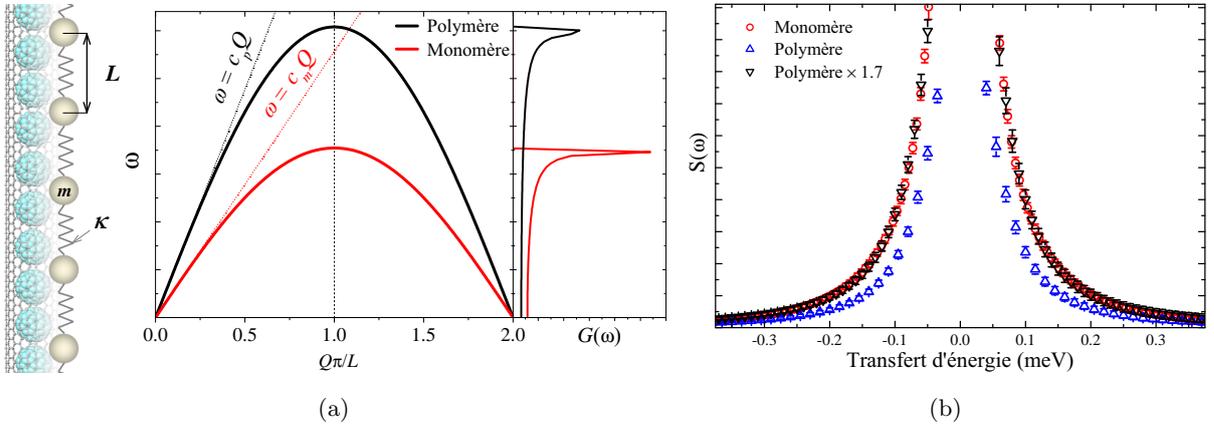


Fig. 4.9 – (a) Courbes de dispersions des phonons acoustiques pour des chaînes harmoniques de mêmes masses m mais pour deux constantes de forces κ différentes. Les densités d'états de phonons $G(\omega)$ correspondantes sont représentées sur la droite : aux basses fréquences, elles sont constantes et valent exactement $1/c$ – (b) Comparaison des facteurs de structures dynamiques $S(\omega)$ expérimentaux pour les peapods monomères et polymères à 320 K. Les données sont normalisées à la masse de C_{60} dans les différents échantillons et à l'intensité provenant du facteur de structure de la sphère. Les deux courbes ne diffèrent que d'un facteur 1.7.

Après ces normalisations, nous voyons sur la Fig. 4.9(b) que le signal "quasi-élastique" diffusé par les chaînes monomères et les chaînes polymères est exactement le même à un facteur 1.7 près, facteur très proche de 1.8 trouvé pour les phases bulk. Ce la suggère que le modèle que nous avons développé s'applique très bien aux données expérimentales : les chaînes monomères et polymères

4.3.2 Sur une autre gamme de temps

Nous avons montré que les chaînes de fullerènes diffusent avec deux composantes, élastiques et inélastiques, la diffusion élastique signifiant qu'un ordre s'établit aux grands temps.

Néanmoins, cette notion de "grands temps" est toute relative et dépend entièrement de la résolution de l'instrument utilisé. La résolution de $25 \mu\text{eV}$ sur IN5 signifie que toute dynamique se déroulant sur des temps plus longs que 0.26 ns sera considérée comme élastique. Il est donc légitime de se demander si sur des temps plus longs les chaînes ne montreraient pas un autre type de dynamique que celui observé sur IN5 – typiquement une diffusion de file [173, 174] équivalente à la propagation diffusive de "trous" le long des chaînes, ce qui introduirait une notion de temps de vie de chaîne. Une telle diffusion a effectivement été observée sous faisceau électronique dans des peapods à taux de remplissage assez faible [59].

Pour étudier les mouvements sur une large gamme de temps, nous pouvons utiliser un spectromètre à écho de spin (NSE), tel IN11 à l'ILL (*cf.* § 3.3.2.2), et les mêmes orientations para⁵ et ortho qu'utilisées sur les spectromètres TOF.

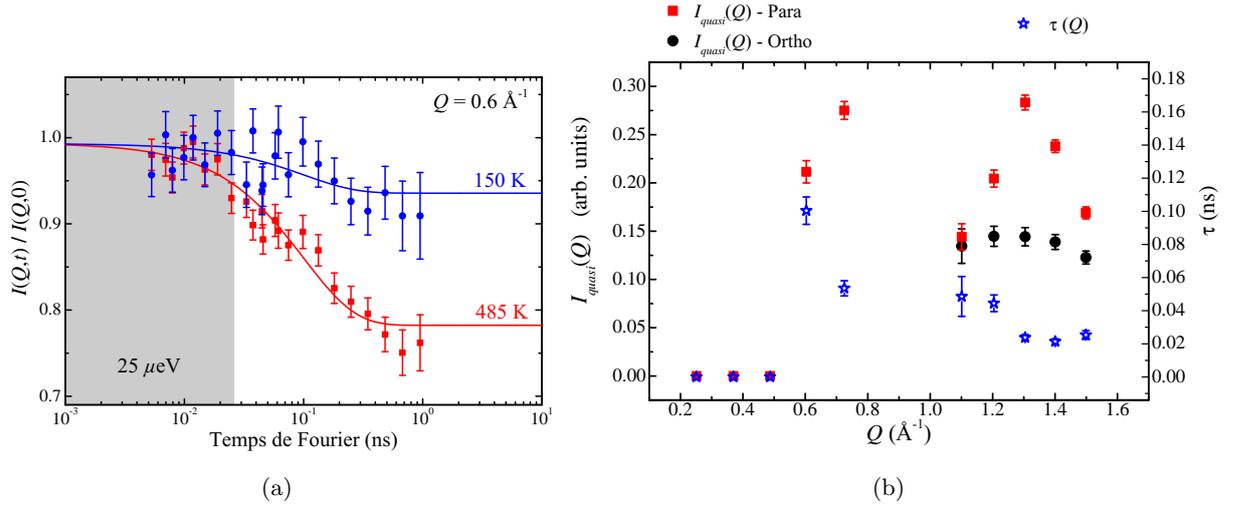


Fig. 4.11 – (a) Fonction de diffusion intermédiaire $\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)}$ en $Q = 0.72 \text{ \AA}^{-1}$ mesurée à 150 K et 485 K en configuration parallèle sur IN11. Les données sont modélisées par une exponentielle décroissante, $\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)} = I_0 + I_{quasi}e^{-t/\tau}$ avec $I_0 + I_{quasi} = 1$. La zone grisée correspond aux temps les plus grands accessibles sur IN5 à 8 \AA . – (b) Évolution en Q de $I_{quasi}(Q)$ pour les configurations ortho et para à 485 K, et de $\tau(Q)$ pour la configuration para à la même température. Il y a bien un signal quasi-élastique supplémentaire pour la configuration para autour de $Q_2 = 4\pi/L$, ce signal correspond donc à des mouvements des fullerènes le long des tubes.

La grandeur observée par NSE est directement la fonction de diffusion intermédiaire normalisée, $\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)}$, qui dans notre cas, évolue comme une exponentielle décroissante $\frac{I(Q,t)}{I(Q,0)} = I_0 + I_{quasi}e^{-t/\tau}$ avec $I_0 + I_{quasi} = 1$ (Fig. 4.11(a)). Un tel signal se traduit en $S(Q, \omega)$, *i.e.* dans une expérience

5. Dans ce cas précis, les pastilles étaient empilées verticalement dans le porte échantillon (le plan principal étant donc parallèle au sol), ce qui permettait d'être en configuration para pour tout Q puisque la mesure est faite dans le plan équatorial.

en temps de vol, comme un signal quasi-élastique lorentzien.⁶ On vérifie bien sur la Fig. 4.11(b) que ce signal observé en para ne concerne que les mouvements de translation des fullerènes le long des tubes, puisqu'il apparaît seulement en configuration para et autour des valeurs de Q correspondant aux distances inter- C_{60} .

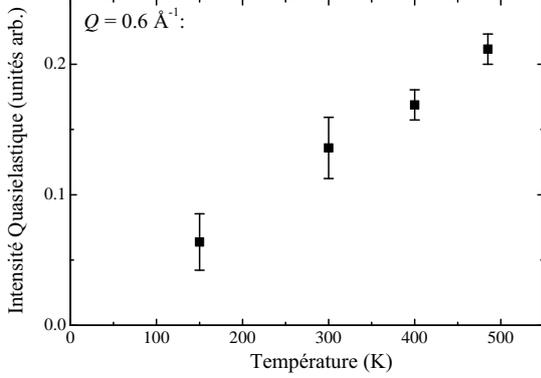


Fig. 4.12 – Évolution en température des paramètres I_{quasi} et τ pour $Q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$: les données sont bien modélisées par un $\tau = 100 \text{ ps}$ constant et une évolution linéaire de I_{quasi} .

La Fig. 4.12 montre que le signal mesuré sur IN11 est bien modélisé par une intensité quasi-élastique proportionnelle à la température et un temps caractéristique constant. Cette évolution n'est pas compatible avec un mouvement diffusif pour lequel on attend un temps caractéristique diminuant lorsque la température augmente. Cette dernière observation suggère donc que nous observons ici exactement la même dynamique que nous observons sur IN5, c'est à dire une densité d'états de phonons acoustiques longitudinaux, dont la forme⁷ n'évolue pas en température mais dont l'intensité suit une loi de population bosonique. Un temps caractéristique de $\tau = 53 \text{ ps}$ (pour $Q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) correspond à une lorentzienne de largeur à mi-hauteur :

$$\frac{1}{2} \Delta E \Delta t \geq \hbar \quad \Rightarrow \quad \Delta E [\mu eV] \simeq \frac{0.66 \times 2}{\Delta t [ns]} \simeq 25 \mu eV, \quad (4.40)$$

ce qui est cohérent avec les données obtenues sur IN5 (Fig. 4.8(a)).

En conséquence, sur cette gamme de température $\sim [200, 500] \text{ K}$ et jusqu'à des temps de l'ordre de la nanoseconde, aucun mouvement diffusif n'est observé le long des chaînes, qui ne sont donc animées que de phonons causés par le bain thermique.

Il serait intéressant de réaliser la même étude sur des peapods faiblement remplis afin de voir si la diffusion observée en MET [59] était causée par le faisceau électronique, ou si elle est naturellement présente dans les petites chaînes.

6. La transformée de Fourier d'une exponentielle décroissante étant une lorentzienne.

7. C'est à dire, de manière équivalente, la largeur de la lorentzienne ou τ .

4.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle complet permettant d'interpréter les données de diffusion inélastique obtenues sur des gammes de temps très différentes. Le résultat de ces études est que, dans la gamme de température $\sim [200, 500]$ K :

- Les chaînes de fullerènes ont un comportement *harmonique et cristallin*. Cela implique qu'un ordre aux temps longs s'instaure le long des chaînes, et que la densité d'états des phonons acoustiques longitudinaux ne contient que les composantes à un phonon. Ce comportement se traduit en DIN par :

- La présence d'une composante élastique dans la diffusion.
- Une susceptibilité indépendante de la température.

- Ce comportement cristallin est dû à l'extension limitée des chaînes, ce qui est probablement causé par la présence de défauts au sens large : pli, trous, goulots... sur lesquels certains C_{60} peuvent se fixer et introduire des "bords durs" au sein des chaînes.

- La vitesse du son le long des chaînes de C_{60} dans les peapods monomères est plus importante que celle dans le C_{60} bulk (de 7% environ).

- Que les chaînes se comportent comme des cristaux harmoniques traduit le fait qu'aucune interaction de "friction" avec le tube n'entre en jeu dans cette gamme de températures. Les tubes jouent donc uniquement le rôle de conteneur lisse.

- Aucun phénomène de relaxation lente n'est observé sur des temps de l'ordre de la nanoseconde. On peut supposer que le fort taux de remplissage des peapods étudiés ne laisse pas la place à des "trous" pouvant se propager le long des chaînes.

Tout cela fait des peapods un système 1D harmonique modèle. Sur cette gamme de températures, les chaînes de C_{60} sont bien décrites par des modèles de chaînes finies de masses identiques reliées par des ressorts entre premiers voisins.

5

Hautes températures : fusion progressive

Sommaire :

5.1	Contexte de l'étude	112
5.2	Modèles statistiques de fluides unidimensionnels	113
5.2.1	Le modèle du gaz sur réseau	113
5.2.2	Le fluide de Takahasi-Gürsey	114
5.2.2.1	Cas général	114
5.2.2.2	Application à un potentiel de van der Waals	117
5.3	Résultats expérimentaux	120
5.3.1	Étude de la structure	120
5.3.1.1	Description des expériences et du traitement des données	120
5.3.1.2	Utilisation des simulations	121
5.3.1.3	Résultats expérimentaux et discussions	123
5.3.2	Étude de la dynamique	126
5.4	Résumé	128

5.1 Contexte de l'étude

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, l'un des grands intérêts des peapods pour l'étude des phases 1D est leur exceptionnelle stabilité aux hautes températures. En effet, contrairement aux systèmes 1D incommensurables "classiques" que sont les cristaux $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ [5] ou encore $[\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.76}]$ [14], les peapods sont stables jusqu'à des températures de l'ordre de $1\,100\text{ K}^1$ avant d'être irrémédiablement transformés, ce qui offre la possibilité d'observer la mise en place d'effets anharmoniques exotiques prédits par plusieurs modèles mais jamais observés expérimentalement.

Une façon élégante de décrire le comportement des chaînes à haute température a en effet été proposée par M. Hodak et L. Girifalco [33, 36], qui ont modélisé les peapods avec des arguments classiques de physique statistique, tels les modèles du gaz sur réseau ou de Takahasi-Gürsey. Ce dernier modèle permet la prédiction des états stables en fonction de paramètres du système tels que la température et le taux de remplissage de peapods. Il en ressort que le chauffage des chaînes entraîne leur fusion progressive, selon un processus impliquant à la fois la fragmentation des chaînes ainsi que la perte des corrélations inter- C_{60} dues à l'anharmonicité du potentiel d'interaction. Néanmoins, si la fragmentation des chaînes nécessite que le taux de remplissage des peapods ne soit pas trop élevé (il faut de la place pour casser les chaînes), elle n'est pas nécessaire au processus de fusion qui peut avoir lieu même pour un remplissage complet des tubes.² L'exotisme de ce système ressort dans le caractère progressif de sa fusion, progressivité qui est caractéristique de la basse dimensionnalité du système.

Bien que cette fusion progressive ait été prédite depuis plusieurs années, aucune étude expérimentale ne s'était attachée à son observation. Ceci est très probablement dû à la difficulté d'obtenir des échantillons de bonne qualité (*i.e.* pour lesquels la réponse des fullerènes est nette, et non pollués par des impuretés hydrogénées) ainsi qu'à la difficulté d'interprétation des données de diffraction ou de DIN provenant d'un système 1D non monocristallin. Cette étude a été rendue possible grâce à la qualité de nos échantillons, au flux et à la résolution des diffractomètres sur synchrotron, à la qualité des spectromètres IN5 et TOFTOF, ainsi qu'au développement d'un formalisme dédié.

Ce chapitre se divise en deux parties distinctes :

- Nous allons dans un premier temps détailler certains modèles statistiques permettant de décrire un fluide unidimensionnel, comme le modèle du gaz sur réseau ainsi que celui des fluides de Takahasi-Gürsey. Nous adapterons ensuite ce dernier modèle à notre système, et verrons comment l'utiliser pour analyser nos mesures de diffraction.

- Dans une seconde partie, nous comparerons théorie et expériences pour les évolutions structurales des chaînes. Nous verrons de plus que tout ce qui est observé à partir des évolutions structurales l'est aussi dans la dynamique grâce à la diffusion inélastique des neutrons et à la séparation des intensités élastiques et inélastiques.

1. Sous atmosphère sans oxygène.

2. "Complet" correspondant à l'entassement maximal à 0 K.

5.2 Modèles statistiques de fluides unidimensionnels

5.2.1 Le modèle du gaz sur réseau

Le modèle du gaz sur réseau (*lattice gas* en anglais) a été traité de manière détaillée par L. Girifalco et M. Hodak dans les articles référencés [33, 36]. Nous allons ici nous contenter de rappeler les grandes lignes de ce modèle afin d'introduire un certain vocabulaire.

Le modèle du gaz sur réseau consiste à considérer un système linéaire de N molécules disposées sur $N_0 \geq N$ cases de longueur L , vides ou pleines, et dans lequel les interactions sont entre premiers voisins seulement. C'est donc un modèle discret, qui ne peut pas, par essence, rendre compte de phénomènes tels que l'expansion thermique. En notant $-\epsilon_0$ l'énergie de liaison d'une molécule sur un site et $-\epsilon$ l'énergie de liaison de deux molécules adjacentes (profondeur du puits de potentiel (4.1)), la fonction de partition du système à N particules s'écrit :

$$Z = e^{N\beta\epsilon_0} \sum_{\sum e_j = N} e^{\beta\epsilon \sum e_j e_{j+1}} \quad (5.1)$$

en notant $e_j = 0$ ou 1 selon que le site j soit vide ou plein, respectivement.

Puisqu'elle ne dépend que du nombre de liaisons inter-moléculaires, on peut montrer que cette fonction dépend du nombre de *clusters*, deux clusters étant deux ensembles de molécules adjacentes séparés par au moins un trou. Après calculs, on peut déduire de cette fonction l'évolution statistique du nombre de clusters en fonction de la température ou encore de la capacité calorifique du gaz sur réseau (Fig. 5.1).

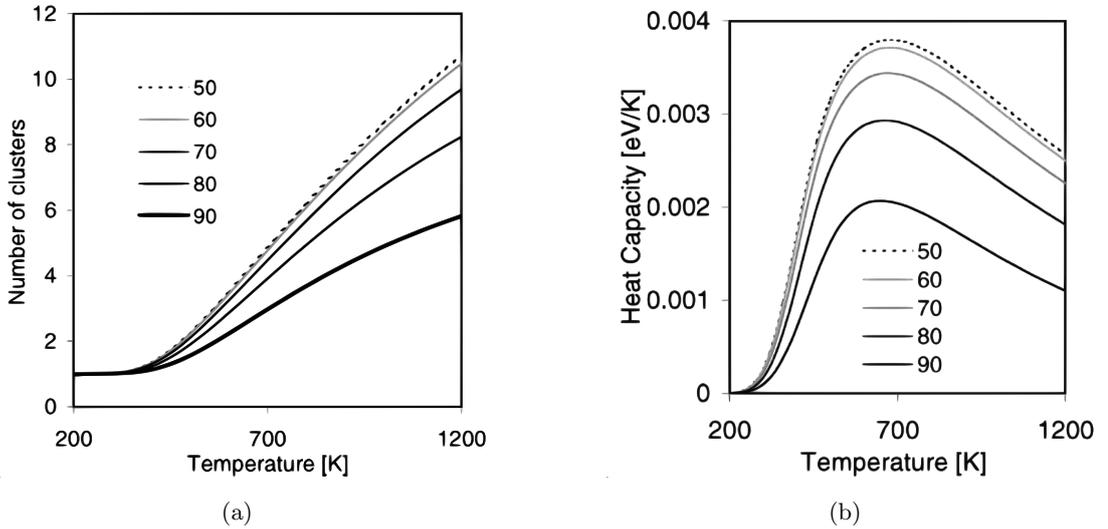


Fig. 5.1 – (a) Évolution en température du nombre moyen de clusters pour des systèmes de 50 à 90 molécules sur 100 sites. – (b) Évolution de la capacité calorifique pour les mêmes systèmes. Reproduit à partir de la ref. [33].

On voit sur la Fig. 5.1(a) qu'à basse température, il est énergétiquement favorable que toutes les molécules soient rassemblées en un seul cluster. Néanmoins, à partir d'une certaine température, le gain entropique à la formation de clusters devient supérieur au coût énergétique de la cassure d'une liaison, et par conséquent le nombre de clusters ne cesse d'augmenter – la saturation n'étant pas atteinte à 1 200 K du fait de l'importance de la liaison inter- C_{60} employée.

Remarquons que le nombre de clusters dans un système est d'autant plus faible que sa densité est élevée : cela s'explique par une moindre place disponible pour la formation de clusters dans les systèmes denses. Le problème est néanmoins symétrique par rapport à $N = N_0/2$ car l'énergie totale du système ne dépend que du nombre de clusters : ce nombre est le même pour des systèmes contenant N ou $N_0 - N$ molécules – les systèmes peu denses peuvent être considérés comme ayant une grande densité de trous.

La fragmentation du système peut être considérée comme la fluidification d'un système "solide" (un seul cluster), mais cette transition reste continue, comme l'atteste la continuité de la capacité calorifique Fig. 5.1(b).

S'il donne une idée de la physique à haute température des peapods, ce modèle ne permet cependant pas de tenir compte de l'expansion thermique au sein des chaînes. Seul un modèle continu peut le faire.

5.2.2 Le fluide de Takahasi-Gürsey

Le problème du fluide de barreaux rigides fut résolu pour la première fois par Lewi Tonks en 1936 [175]. Il fallut encore attendre quelques années pour que Hidetosi Takahasi [176],³ puis Feza Gürsey [177] calculent (indépendamment) grâce aux transformées de Laplace, la fonction de partition isobare d'un système 1D dans lequel les interactions entre premiers voisins sont quelconques. Certains ouvrages font référence à ces fluides 1D à interaction quelconque à courte portée sous le nom de fluides de Tonks-Takahasi (*e.g.* la ref. [178]), d'autres au nom de fluides de Takahasi-Gürsey : c'est cette appellation que nous emploierons, abrégée en "TG".

La démonstration de l'obtention des grandeurs thermodynamiques dans le cadre de ce modèle étant un peu rapide dans la référence [36], nous allons ici en présenter un calcul détaillé que nous allons tâcher de simplifier au maximum par rapport aux références [176, 177].

5.2.2.1 Cas général

Considérons un fluide unidimensionnel de N molécules dans un volume (1D) de taille totale L_0 , dans lequel les interactions entre particules sont des interactions de paires définies par :

$$u(z_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{si } |z_{ij}| < a \\ \psi(z_{ij}) & \text{si } a < |z_{ij}| < \nu a \\ 0 & \text{si } |z_{ij}| > \nu a \end{cases} \quad (5.2)$$

où z_i est le centre de la molécule i de longueur incompressible a , $z_{ij} = z_j - z_i$, ψ est une fonction arbitraire et ν un réel entre 1 et 2. Dans un tel fluide, une particule donnée n'interagit par définition qu'avec ses plus proches voisins – le second plus proche voisin se trouve à une distance plus grande que $2a$.

Si les degrés de libertés internes n'affectent pas le potentiel d'interaction, si le centre de masse de la particule obéit à la mécanique classique, et si les particules sont indiscernables, la

3. L'article original, ref. [176], fut publié en langue allemande. Une traduction en anglais de cet article est reproduite dans *Mathematical physics in one dimension* de E. Lieb et D. Mattis [2]. Il est à noter que le nom de "Takahasi" a souffert des diverses traductions, et on peut voir apparaître dans certains articles ou livres les fluides de "Takahashi" ou de "Takashi". La graphie correcte – telle qu'originellement publiée – est cependant "Takahasi".

fonction de partition canonique du système est :

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{N/2} q_{int}^N(T) Q_N \quad (5.3)$$

où $\Lambda = 2\pi m k_B T / h^2$ est la longueur d'onde de de Broglie, représentant la fonction de partition des énergies cinétiques des N particules indiscernables.⁴ q_{int} est la fonction de partition correspondant à toutes les énergies internes d'une particule sauf son énergie cinétique, et Q_N est la fonction de partition de configuration du système, *i.e.* la seule de ces fonctions qui soit d'un intérêt pour notre problème. Son expression est :

$$Q_N = \int_0^{L_0} dz_1 \dots dz_N e^{-\beta \sum_{i < j=1}^N u(z_{ij})} \quad (5.4)$$

Puisque le potentiel ne dépend que de la valeur de z_{ij} , qu'il ne fait interagir que les premiers voisins et que les molécules sont impénétrables, on peut écrire Q_N sous une forme plus commode (démonstration dans l'annexe D) :

$$Q_N = N! \int_0^{L_0} dz_N \int_0^{z_N} dz_{N-1} \dots \int_0^{z_2} dz_1 e^{-\beta \sum_{i < j=1}^N u(z_{ij})} \quad (5.5)$$

Il est maintenant intéressant d'utiliser la fonction définie par $\Delta = \frac{1}{L_0} \int_0^\infty dz e^{-\beta P z} Z_N$ qui est une transformée de Laplace de la fonction de partition canonique introduisant une variable P . En utilisant les propriétés des transformées de Laplace,

$$\begin{aligned} \tilde{g}(s) &= \int_0^\infty dz e^{-sz} g(z) \\ f(L) &= \int_0^L dz k(L-z)g(z) \quad \Rightarrow \quad \tilde{f}(s) = \tilde{k}(s)\tilde{g}(s) \end{aligned} \quad (5.6)$$

on montre en répétant la dernière propriété que :

$$\text{si } f(L_0) = \int_0^{L_0} dz_N \dots \int_0^{z_2} dz_1 g(L_0 - z_N) \prod_{i=1}^{N-1} k(z_{i+1} - z_i) g(z_1)$$

$$\text{alors } \tilde{f}(s) = \tilde{g}^2(s) \tilde{k}^{N-1}(s)$$

Q_N est de la même forme que $f(L_0)$, avec $k(z) = e^{-\beta u(z)}$ et $g(z) = 1$. On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{1}{L_0} \Lambda^{N/2} q_{int}^N(T) (\beta P)^{-2} \tilde{k}^{N-1}(\beta P) \\ \text{avec : } \tilde{k}(\beta P) &= \int_0^\infty dz e^{-\beta(Pz+u(z))} \end{aligned} \quad (5.7)$$

4. Elle s'obtient en calculant la fonction de partition à une particule d'un système d'hamiltonien $H = p^2/2m$, et en utilisant l'identité $\int_0^\infty dx e^{-ax^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

Or, d'autre part,

$$\Delta = \frac{1}{L_0} \int_0^\infty dz e^{-\beta Pz} Z_N = \frac{1}{L_0} \int_0^\infty dz e^{-\beta(F+Pz)} \quad (5.8)$$

où F est l'énergie libre du système ($F = -k_B T \ln Z_N$). Dans le cas où N devient grand, on peut remplacer l'intégrale par la valeur maximale de l'intégrande [176], et :

$$\Delta \simeq e^{-\beta(F+Pz)}$$

où F vérifie : $\frac{\partial(F+Pz)}{\partial z} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial F}{\partial z} = -P$ (5.9)

Cela signifie que le système est à l'équilibre thermodynamique si la variable de Laplace P est égale la pression unidimensionnelle dans les chaînes : par conséquent, Δ n'est autre que la fonction de partition isobare du système. On en déduit donc le potentiel chimique $\mu = -k_B T \frac{\partial \ln \Delta}{\partial N}$:

$$\mu(T) = \mu_0(T) - k_B T \ln(\tilde{k}(\beta P)) \quad \text{avec} \quad \mu_0(T) = -k_B T \ln(\Lambda^{1/2} q_{int}(T)) \quad (5.10)$$

Et enfin, de la relation de Gibbs-Duhem donnant l'inverse de la densité, $d^{-1} = \frac{L_0}{N} = \frac{\partial \mu}{\partial P}$, on obtient l'équation d'état du système, liant la densité, la température et la pression du fluide 1D pour peu que l'on connaisse la forme du potentiel $u(z)$:

$$d^{-1} = -\frac{\tilde{k}'(\beta P)}{\tilde{k}(\beta P)} = \frac{\int_0^\infty dz z e^{-\beta(Pz+u(z))}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta(Pz+u(z))}} \quad (5.11)$$

qui est valable pour N grand tout en restant à d constant.

Finalement, une fois cette équation d'état connue, nous pouvons dériver toutes les fonctions thermodynamiques du système, et notamment une fonction intéressante pour nos études, à savoir la fonction de corrélation $g(z)$ donnant la probabilité de trouver un premier voisin en $z + dz$ si une molécule est fixée en 0 :

$$g(z) = \frac{e^{-\beta(Pz+u(z))}}{\int_0^\infty dz e^{-\beta(Pz+u(z))}} \quad (5.12)$$

Cette fonction $g(z)$ est bien la probabilité de présence d'un *premier voisin* est n'est donc pas la fonction de corrélation sur toute la chaîne. Quelle que soit la molécule considérée comme origine, $g(z)$ donne la probabilité de présence de son premier voisin (à droite et à gauche), et c'est de cette fonction dont nous avons besoin pour calculer le facteur de structure de la chaîne (cf. § 2.3.3).

Après les considérations du chapitre précédent sur l'importance de l'extension limitée des chaînes sur leur comportement global, il peut paraître étonnant que nous envisagions maintenant de décrire le système dans le cas où l'on considère que N est très grand. Cependant, il est envisageable que, tout en restant de taille finie, les chaînes soient suffisamment grandes pour qu'une étude statistique en soit permise. La validité de cette approximation pourra être vérifiée *a posteriori*.

5.2.2.2 Application à un potentiel de van der Waals

Maintenant que nous disposons des équations (5.11) et (5.12) dans le cas général, avant d'aller plus loin nous devons définir un potentiel d'interaction inter-fullerènes $u(z)$. Nous allons utiliser celui de Girifalco et Hodak [36] que nous avons déjà introduit au § 4.2.1 :

$$u(z) = -\frac{E_0}{0.6} \left[\frac{3.41}{(3.13 \tilde{z} + 0.28)^4} - 0.4 \frac{3.41}{(3.13 \tilde{z} + 0.28)^{10}} \right] \quad (5.13)$$

où : $\tilde{z} = \frac{z - 2r_{C_{60}}}{L - 2r_{C_{60}}}$ $E_0 = 0.278 \text{ eV}$ $r_{C_{60}} = 3.55 \text{ \AA}$ $L = 10.05 \text{ \AA}$

Cela nous permet, par intégration numérique, de connaître la pression dans le système pour une densité et une température données, comme représenté sur la Fig. 5.2.

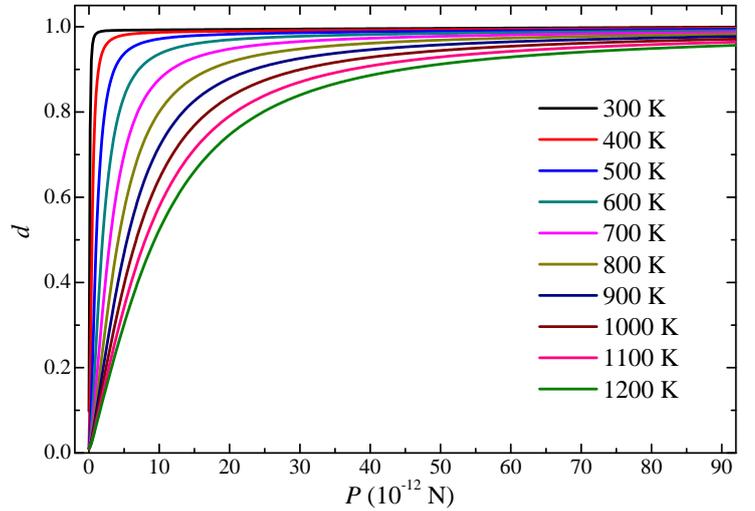


Fig. 5.2 – Évolution de la densité en fonction de la pression pour différentes températures, calculé numériquement à partir de l'équation (5.11) et du potentiel (5.13).

Notons que la densité de 1 correspond à l'entassement maximal à 0 K, les molécules étant toutes espacées d'exactly $L = 10.05 \text{ \AA}$. Pour des pressions très élevées, il est théoriquement possible d'atteindre une densité supérieure à 1 du fait de la compressibilité des molécules.

Dans le cadre de conditions de densités et de températures réalistes, nous obtenons les fonctions de distribution de premiers voisins $g(z)$ représentées Fig. 5.3. À 300 K, $g(z)$ est identique pour toutes les densités : comme dans le cas du gaz sur réseau, à suffisamment basse température les molécules se regroupent en un seul cluster. Il en résulte donc en une distribution de premiers voisins indépendante de la densité, les espaces vides étant repoussés hors des longues chaînes. Ceci se visualise bien sur la Fig. 5.2 représentant d en fonction de P pour plusieurs températures : à 300 K, la pression ne varie pas avec la densité (partie quasi-verticale de la courbe) – à moins que celle-ci ne soit très proche de 1 (partie quasi-horizontale de la courbe).

Lorsque la température augmente, les comportements des systèmes denses et peu denses deviennent très différents. On voit que $g(z)$ reste assez piqué pour une densité de 0.95, et que le maximum se déplace même vers les petits z . Pour une faible densité comme $d = 0.2$, $g(z)$ devient vite très asymétrique et la hauteur de pic devient bien plus faible qu'à haute densité : l'intégrale du pic étant une constante, cela signifie que la probabilité de présence de premiers voisins est bien plus étalée dans l'espace pour les basses densités. Comme dans le cas du gaz sur

réseau, cela s'explique par le fait qu'à faible densité les molécules disposent d'un grand espace à explorer et les chaînes tendent donc à se fragmenter. Pour des forts taux de remplissage, cette fragmentation n'est plus possible : une fois les chaînes dilatées au maximum et les espaces vides à basse température explorés, ce n'est qu'en sondant la partie répulsive du potentiel que les molécules peuvent gagner de la place, ce qui explique le décalage du maximum du pic vers les petits z . La limite de cette évolution aux très grandes températures est bien entendu le fluide de bâtonnets rigides et impénétrables de taille a ($u(z_{ij} < a) = \infty$), dont l'étude complète a été réalisée par L. Tonks [175].

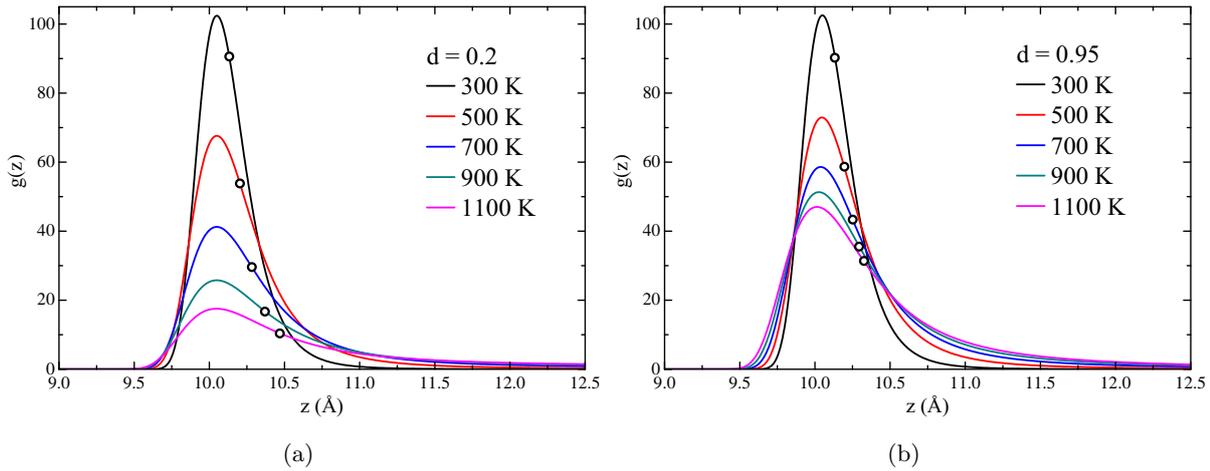


Fig. 5.3 – Probabilité de présence d'un premier voisin $g(z)$ pour différentes températures et deux densités très différentes. Les points ronds donnent la position de la valeur moyenne de la distance premier voisin à une température donnée.

Remarquons que dans le cadre du modèle TG, la notion de "cluster" devient extrêmement ambiguë. En effet, il est effectivement possible qu'aux basses densités les centres de deux molécules soient distants de plus de $2L$, ces deux molécules appartenant donc à deux clusters au sens du gaz sur réseau. Cependant, cela devient fortement improbable aux fortes densités, car une fois les chaînes dilatées sous l'effet de la température, la place disponible n'est tout simplement pas suffisante. Nous n'emploierons donc par la suite le terme de cluster qu'au sens du gaz sur réseau,⁵ et donc seulement pour décrire les systèmes à basse densité.

Une façon intéressante de visualiser les effets combinés de l'expansion thermique et de l'éventuelle fragmentation des chaînes est d'étudier l'évolution du coefficient d'expansion thermique $\alpha(T)$, comme cela est fait sur la Fig. 5.4. Précisons ici que le coefficient α présenté Fig. 5.4(b) est de nature différente de α_{GH} calculé par Girifalco et Hodak dans la référence [36] et reproduit Fig. 5.4(a). En effet, dans une optique de cohérence avec leur étude du modèle du gaz sur réseau, ces deux auteurs se sont attachés à la notion de cluster et ont donc étudié l'évolution de la distance moyenne inter- C_{60} au sein d'un cluster, ce qui résulte en une courbe possédant un maximum, comme on peut le voir sur la Fig. 5.4(a) reproduisant α_{GH} . Cependant, puisqu'il ne concerne pas l'ensemble des molécules, ce coefficient n'est pas accessible expérimentalement. De plus, comme nous l'avons dit, il est difficile de définir la notion de cluster pour de fortes densités,

5. Ce qui implique donc la présence d'au moins un trou de la taille d'une molécule.

et cette façon de calculer α ne permet donc pas de décrire le système dans toutes les conditions – c’est d’ailleurs sans doute pour cette raison que Girifalco et Hodak n’ont pas calculé ce coefficient pour des densités supérieures à 80 %. Au contraire, en définissant α comme $\alpha(T) = \frac{1}{\langle L \rangle} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial T}$ où $\langle L \rangle$ est la distance premier voisin moyenne obtenue à partir de $g(z)$, nous disposons d’une fonction permettant de décrire le système pour toutes les densités, et qui de surcroît prend en compte de manière statistique l’ensemble des molécules : c’est elle qui est accessible expérimentalement par diffraction.

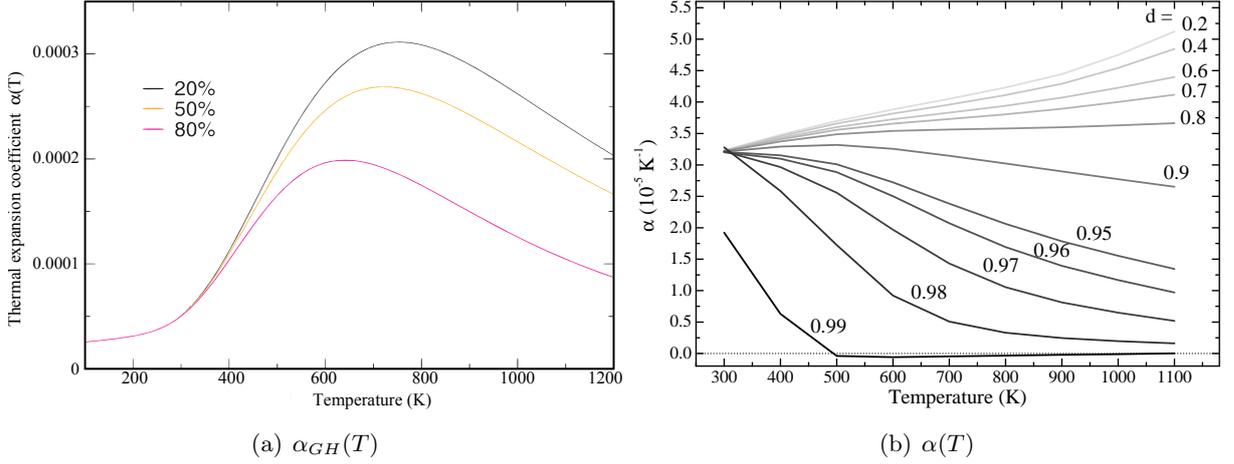


Fig. 5.4 – Évolution en température du coefficient d’expansion thermique $\alpha(T)$ pour différentes densités (a) calculé par Hodak et Girifalco *au sein d’un cluster* (reproduit de [36]) – (b) calculé comme $\alpha(T) = \frac{1}{\langle L \rangle} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial T}$, où $\langle L \rangle$ est la distance premier voisin moyenne obtenue à partir de $g(z)$.

Les deux définitions du coefficient α donnent donc des informations différentes. Le coefficient α_{GH} revient à considérer les chaînes comme des entités ”incassables”, qui ne peuvent subir que l’expansion thermique ”normale” d’un cristal dans lequel aucun trou ne peut apparaître. Dans ce cas, on voit que la dilatation thermique est la plus rapide aux alentours de 600 K, puis qu’elle ralentit à plus haute température – et ce pour toutes les densités plus faibles que 80 %. De plus, α_{GH} est d’autant plus faible que la densité est importante : il est plus facile à une chaîne de se dilater si la pression qui s’exerce sur elle est plus faible.

Le coefficient α décrit quant à lui l’ensemble du système de manière statistique. On voit qu’aux faibles densités, α ne cesse d’augmenter alors que l’expansion thermique au sein des clusters s’est ralentie : cela signifie que les deux effets de la fragmentation des chaînes et de la dilatation thermique en leur sein s’additionnent, celui de la fragmentation étant fort. La densité augmentant, il devient de plus en plus difficile de fragmenter les chaînes et α augmente de moins en moins vite avec la température. Puis, pour une densité entre 0.8 et 0.9, l’évolution d’ α bascule et l’expansion thermique devient d’autant plus faible que la température augmente : l’effet de fragmentation disparaît. Une fois tout l’espace vide exploré, il n’est plus possible aux chaînes de se dilater, et α atteint une saturation. Notons que pour $d = 0.99$, α peut même devenir négatif (au delà de 500 K), l’augmentation de la température résultant en la compression des molécules les unes sur les autres.

Nous avons développé un modèle permettant de décrire l'évolution structurale des chaînes à haute température qui tient compte d'effets anharmoniques, effets provenant de la forme du potentiel et se répercutant dans la fonction de distribution de premiers voisins $g(r)$. Voyons maintenant quels sont les résultats expérimentaux et comment nous pouvons les comparer à ce modèle.

5.3 Résultats expérimentaux

L'étude des peapods C_{60} à haute température se divise en une étude des évolutions structurales des chaînes et une étude de leur dynamique de translation.

5.3.1 Étude de la structure

5.3.1.1 Description des expériences et du traitement des données

Une première expérience de diffraction à haute température fut réalisée sur la ligne DIFFABS au synchrotron SOLEIL. Lors de cette expérience, nous avons utilisé un détecteur XPAD et un four Büehler à fenêtre en béryllium,⁶ le four étant sous vide secondaire dynamique (10^{-6} mbar). Un chauffage sous vide entraînant un risque "d'overshoot" de puissance envoyée dans l'élément chauffant, nous avons utilisé des rampes en températures assez lentes pour permettre à l'enceinte de rester à l'équilibre thermique (encart Fig. 5.8). Durant tout le temps de l'expérience, nous avons enregistré en continu des images de diffraction d'une minute sur le détecteur XPAD.

Afin de confirmer les résultats obtenus sur DIFFABS, nous ensuite réalisé la même expérience sur le diffractomètre ID11 à l'ESRF, le four étant cette fois un four Linkam à fenêtre en quartz et le détecteur étant une caméra Frelon2K. Bien que sur ID11 nous ayons utilisé le four sous atmosphère de N_2 (5 mbar en flux continu), les résultats provenant de trois échantillons différents de peapods C_{60} mesurés sur les deux instruments sont reproductibles et seront discutés comme un.

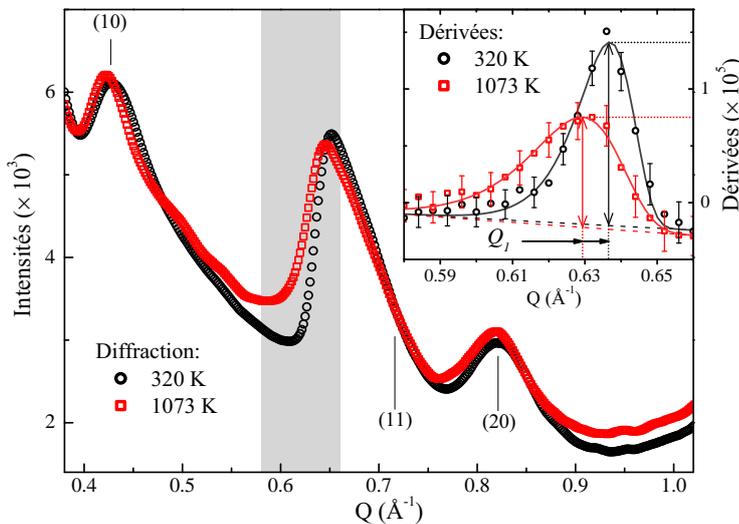


Fig. 5.5 – Diagrammes de diffraction à 320 K et 1073 K mesurés sur ID11. Les pics de faisceaux sont indexés (hk) , et le pic de périodicité des C_{60} est grisé. L'encart montre les dérivées des diagrammes dans la zone grisée (symboles) ainsi que leur modélisation (lignes pleines) par une fonction Gumbel et un fond linéaire (lignes pointillées). La position du maximum de la dérivée est Q_1 – qui est donc le point d'inflexion de la courbe, relié à la distance inter- C_{60} par $Q_1 = 2\pi/L$ – et sa valeur donne celle de la pente $I'_s(Q_1)$.

6. Fourni par Louis Hennet, du CNRS d'Orléans.

Les descriptions des diffractomètres ont déjà été faites au § 2.2, nous n'allons donc pas les reprendre ici. Une fois les données des détecteurs 2D corrigées (flat field, background, géométrie, etc. . .) et intégrées de manière à obtenir les diffractogrammes de la Fig. 5.5, nous n'allons plus nous intéresser qu'à la position du point d'inflexion $Q_1 \simeq 0.63 \text{ \AA}^{-1}$ et à la valeur de la pente en ce point d'inflexion : nous avons montré au § 2.3.4 que le point d'inflexion à gauche du pic des C_{60} est lié à la distance inter- C_{60} par $Q_1 = 2\pi/L$, et que la pente au point d'inflexion est caractéristique des fluctuations thermiques dans la chaîne.

Pour obtenir de manière précise ces deux paramètres, nous calculons la dérivée du diffractogramme et la modélisons (dans la zone d'intérêt, *i.e.* la zone grisée Fig. 5.5) par un fond linéaire plus une fonction Gumbel d'expression :

$$I(Q) = \frac{A}{B} e^{-(Q-C)/B} e^{-e^{-(Q-C)/B}} \quad (5.14)$$

Cette fonction Gumbel n'a pas de sens physique ici, il se trouve juste qu'elle modélise bien les dérivées et que les paramètres qui en sortent sont simples : le maximum de cette fonction est atteint en $Q = C$ et sa valeur est A/Be . Afin de pouvoir comparer les données provenant de différentes mesures ou de simulations, nous devons définir un paramètre lié à la dérivée qui ne doit pas dépendre du nombre total d'évènements détecteur, mais seulement de la physique du système et de la résolution expérimentale. Pour ce faire, nous allons définir le paramètre β comme :

$$\beta = \frac{I'(Q_1)}{I(Q_1)} \quad (5.15)$$

où $I'(Q_1)$ est l'intensité comprise entre le maximum de la dérivée et son fond linéaire, et $I(Q_1)$ est l'intensité de la diffraction au point d'inflexion soustraite du fond monotone présent en ce point, comme représenté par les doubles flèches sur la Fig. 5.6(b).

5.3.1.2 Utilisation des simulations

Nous avons vu dans la section 5.2.2 que nous pouvions calculer numériquement la fonction de corrélation de paires premiers voisins $g(z)$. Afin de comparer expériences et simulations, nous devons maintenant de calculer le facteur de structure d'une chaîne infinie de distribution de premiers voisins $g(z)$. Nous avons vu au § 2.3.3 que l'expression de ce facteur de structure prend la forme :

$$G(Q) = \frac{1 - \rho^2(Q)}{1 + \rho^2(Q) - 2\rho(Q) \cos(\gamma(Q))} + 2\pi\delta(\gamma(Q)) \quad (5.16)$$

où l'on écrit la transformée de Fourier de $g(z)$ comme $g(Q) = \rho(Q)e^{i\gamma(Q)}$. La fonction $g(z)$ donnée par le modèle TG n'étant connue que de manière numérique, nous devons l'approcher par une fonction analytique connue.

De telles fonctions asymétriques ont été introduites par E. Rosshirt *et al.* [13] pour décrire le comportement de chaînes d'iode dans les composés d'iodure de 5,10-diéthylphénazinium. Ils montrent que le système est bien décrit par la modélisation de la distribution de premiers voisins comme la convolution d'une distribution de type sphère dure de distance minimale c et de largeur caractéristique σ_1 , $h_{SD}(z) = \frac{1}{\sigma_1} \Theta(z-c) e^{-(z-c)/\sigma_1}$, par une distribution gaussienne de largeur σ_2 , $h_G(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} e^{-z^2/2\sigma_2^2}$. Cela résulte en une distribution prenant en compte une certaine compressibilité des molécules, *i.e.* un modèle de "sphère dure faible" (ou *Weak Hard*

Sphere, WHS) :

$$g_{WHS}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1\sigma_2} \int_c^\infty dt e^{-\frac{(t-z)^2}{2\sigma_2^2} - \frac{t-c}{\sigma_1}} \quad (5.17)$$

dont la transformée de Fourier est donnée par :

$$g_{WHS}(Q) = \frac{e^{-\frac{Q^2\sigma_2^2}{2}} e^{iQc}}{1 - iQ\sigma_1} \quad (5.18)$$

L'expression du modèle WHS implique que la distance intermoléculaire moyenne $\langle L \rangle$ et la variance σ soient données par :

$$\langle L \rangle = \int_0^\infty dz z g(z) = c + \sigma_1 \quad (5.19)$$

$$\sigma = \sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

Utilisée pour modéliser les $g(z)$ fournis par le modèle TG, cette fonction WHS donne de bons résultats, comme on peut le voir sur la Fig. 5.6(a) montrant cette modélisation à 300 K et 1100 K pour une densité de 0.97. Les paramètres c , σ_1 et σ_2 trouvés par cette modélisation permettent ensuite de simuler la diffraction par de tels systèmes en suivant la méthode développée au § 2.3.3 (Fig. 5.6(b)).

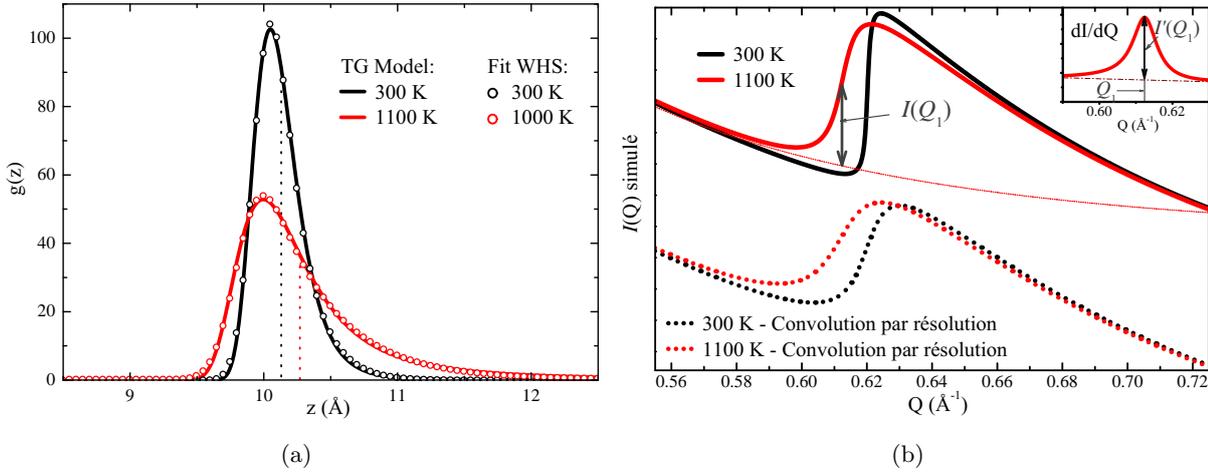


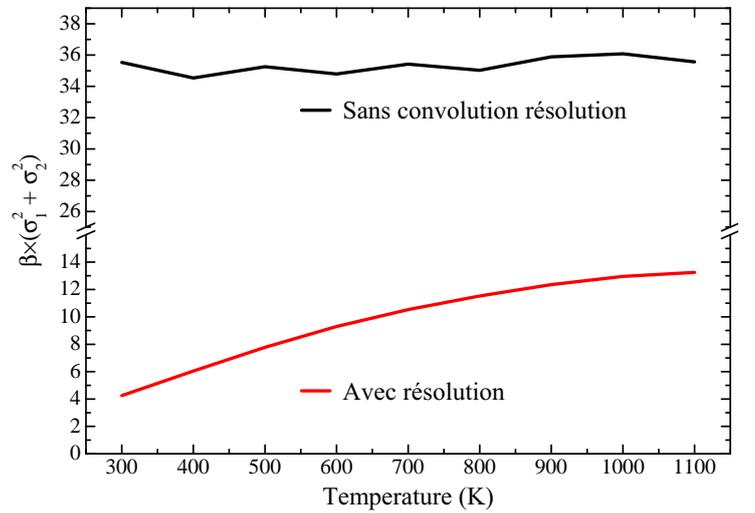
Fig. 5.6 – (a) Fonctions de corrélation de premiers voisins $g(z)$ obtenues par le modèle TG à 300 K et 1100 K pour une densité de 0.97 (lignes pleines). Les lignes pointillées verticales indiquent la valeur de la distance inter- C_{60} moyenne $\langle L \rangle$. Les cercles vides indiquent la modélisation de $g(z)$ par le modèle WHS. – (b) Diagrammes de diffraction X simulés en utilisant les paramètres du modèle WHS et sans avoir introduit de résolution expérimentale (lignes pleines), l'encart montre la dérivée de la courbe $I(Q)$ à 1100 K. Les lignes en pointillés correspondent aux mêmes simulations, mais dans lesquelles on a convolué l'intensité diffusée en Q par une résolution lorentzienne de FWHM de $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ avant d'intégrer sur les orientations de Q .

Pour comparer simulations et expériences, nous devons de plus tenir compte de la résolution expérimentale par le biais d'une convolution par une fonction lorentzienne de largeur à mi hauteur (FWHM) de $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (mesurée expérimentalement). Cela résulte en un β amoindri par rapport au cas où aucune résolution n'est introduite, comme on peut le voir sur les courbes en

pointillés de la Fig. 5.6(b). Une telle résolution revient à tenir compte de chaînes de ~ 500 Å de long au maximum, soit une cinquantaine de molécules : toutes les chaînes plus grandes apparaîtront comme infinies.

Comparons maintenant le paramètre β simulé à $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{-1}$, dans les deux cas de simulation sans et avec résolution expérimentale. La Fig. 5.7 représente $\beta (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$ dans ces deux cas pour une densité de 0.97. On voit que dans le cas où la résolution expérimentale est infiniment fine, β est proportionnel à $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{-1}$, ce qui signifie que le paramètre β est un indicateur direct de la largeur de la distribution de premiers voisins. Comme nous l'avons vu au § 2.3.3.3, cette largeur de distribution est directement gouvernée par les fluctuations thermiques, traduites par le déplacement carré moyen $\langle u^2 \rangle$. Dans le cas où l'on introduit une résolution expérimentale, β n'est plus directement proportionnel à $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{-1}$, bien qu'à très haute température cela tende à être le cas : aux hautes températures, les fluctuations thermiques sont telles que le pic de corrélation des fullerènes devient suffisamment large pour que l'introduction d'une résolution expérimentale ne joue plus sur la largeur du pic.

Fig. 5.7 – Évolution en température de $\beta (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$ pour les simulations à $d = 0.97$ avec résolution expérimentale parfaite (courbe noire) et résolution expérimentale lorentzienne de FWHM de $1 \cdot 10^{-2}$ Å $^{-1}$ (courbe rouge).



En conséquence, tout changement dans l'état thermodynamique du système doit résulter en la modification de ces deux paramètres Q_1 et β , liés respectivement à la distance inter-C₆₀ moyenne $\langle L \rangle$ et aux fluctuations thermiques, et cela nous permet donc de caractériser l'évolution des corrélations inter-C₆₀ le long des chaînes.

5.3.1.3 Résultats expérimentaux et discussions

La Fig. 5.8 représente l'évolution des paramètres Q_1 et β , ainsi que le coefficient d'expansion thermique $\alpha(T) = \frac{1}{\langle L \rangle} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial T}$ où $\langle L \rangle = \frac{2\pi}{Q_1}$, tels qu'ils ont été mesurés sur ID11 et DIFFABS. Les mêmes paramètres α et β , obtenus à partir des simulations de diffraction en partant du modèle TG et en tenant compte de la convolution par une résolution expérimentale, sont représentés pour trois densités différentes (0.5, 0.9 et 0.97). Les mesures ont été effectuées sur le cycle en température représenté dans l'encart, constitué d'une première montée par paliers de 50 K entre 300 K et 1 073 K (rampe 1), d'une descente par paliers de 100 K (rampe 2), puis d'une remontée continue (rampe 3) au rythme de 5 K par minute. Lors de la rampe 1, à la fois Q_1 et β montrent une décroissance en deux temps, d'abord relativement faible puis plus forte au delà de ~ 650 K. Lors du refroidissement de la rampe 2, ces deux paramètres évoluent selon un différent chemin

dont les tendances sont inversées : évolution lente au dessus de 650 K puis plus rapide en dessous. Ce second chemin semble être celui de l'équilibre thermodynamique puisqu'il est réversible lors de la rampe 3. Notons que la valeur de Q_1 à 350 K est plus faible après la rampe 2 qu'au début de la rampe 1, ce qui correspond à une expansion du réseau de 0.6 % : cette irréversibilité montre qu'un processus de relaxation s'est produit durant la rampe 1, nous en discuterons par la suite.

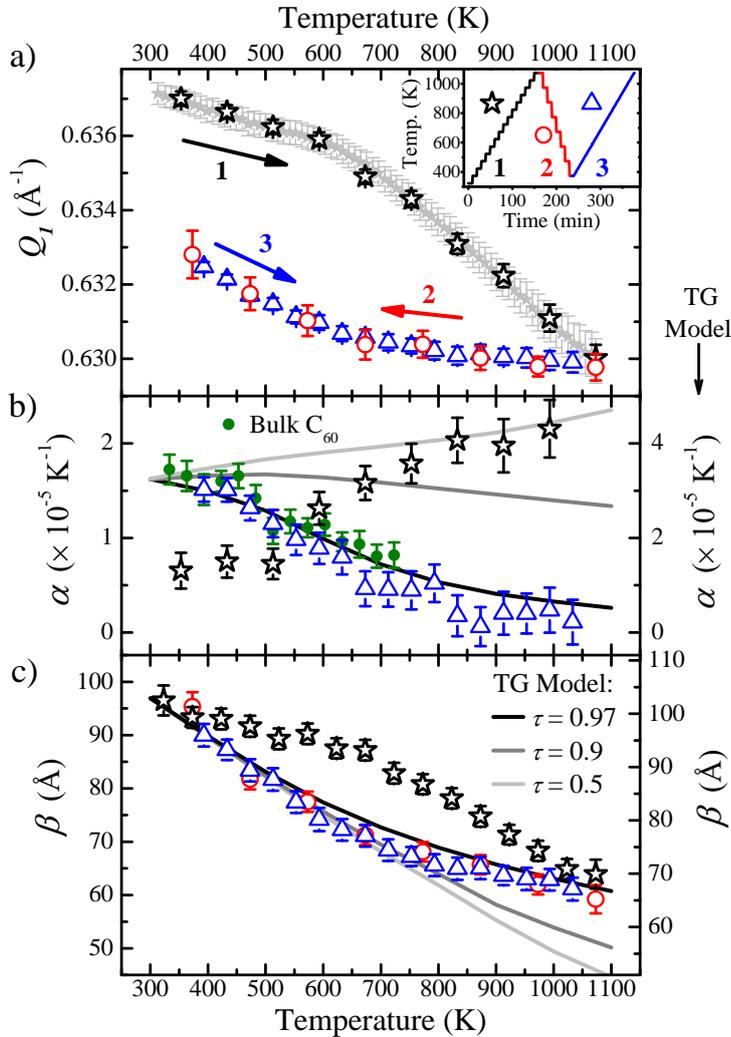


Fig. 5.8 – (a) Évolution en température de la position du point d'inflexion Q_1 mesurée selon la rampe 1 (étoiles noires vides : mesures ID11 ; étoiles grises pleines : mesures DIF-FABS) de 300 K à 1073 K, et selon les rampes 2 et 3 (ID11). L'encart montre le cycle en température utilisé lors des mesures ainsi que la correspondance rampe/signe.

– (b) Coefficient d'expansion thermique $\alpha(T)$ mesuré sur les peapods pour les rampes 1 et 3, comparé à celui mesuré sur le C_{60} bulk (ronds verts pleins) ainsi que celui simulé en utilisant le modèle TG à des densités de 0.5, 0.9 et 0.97 (lignes).

– (c) Évolution en température du paramètre β et comparaison à celui simulé en utilisant le modèle TG aux mêmes densités (lignes).

Intéressons nous pour l'instant aux deux rampes réversibles, *i.e.* les rampes 2 et 3. Le coefficient d'expansion thermique expérimental (Fig. 5.8(b)) α évoluant d'un premier palier à $1.7 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ aux basses températures vers un second palier à environ $0.1 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ aux hautes températures. La valeur calculée de $\alpha(350 \text{ K}) = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ dans le cadre du modèle TG, soit exactement le double de celle mesurée, indique que le potentiel inter- C_{60} est en réalité plus dur que celui utilisé pour les calculs. Cela traduit la difficulté éprouvée de manière générale pour rendre compte de toutes les propriétés des fullerènes avec un même potentiel : par exemple, si l'on sait rendre compte de l'orientation des molécules de C_{60} dans le bulk à basse température, la contraction du réseau simulée reste un ordre de grandeur plus faible que celle observée [144, 145]. En conséquence, nous n'utiliserons les simulations que comme un guide à la compréhension et non pas comme un moyen d'obtenir des résultats quantitatifs.

Remarquons que, dans le domaine en température où le C_{60} bulk est stable, la valeur initiale du coefficient α pour les peapods est égale à celle du C_{60} bulk, que cela soit celui que nous

avons mesuré⁷ où celui tabulé [142]. Nous avons pu estimer par simulation des diagrammes de diffraction que le taux de remplissage était au moins égal à 90 % (*cf.* Fig. 2.9), et, comme nous venons de le voir, cela signifie que le phénomène de fragmentation des chaînes n'est pas permis dans ces peapods. Cette similarité dans les coefficients α de C_{60} bulk et de nos peapods traduit donc la similarité des potentiels d'interaction inter- C_{60} dans ces deux systèmes, avec une expansion thermique plus faible aux hautes températures. Ce comportement de chaîne dense est très bien reproduit par le modèle TG, qui montre une évolution identique du coefficient α aux hautes températures. Comme on peut le voir sur la Fig. 5.8(b), la meilleure concordance entre simulation et expérience est trouvée pour un taux de remplissage de 97 %. Pour des taux de remplissages plus faibles, le comportement "usuel" de l'expansion thermique du bulk C_{60} , *i.e.* décroissant avec la température, est en compétition avec le phénomène de fragmentation, ce qui implique des coefficients α croissant avec T pour de faibles densités. Le ralentissement progressif de la variation de l'expansion thermique observée dans nos peapods à des températures supérieures à 750 K s'explique par le confinement longitudinal des chaînes dans les nanotubes : une fois les chaînes complètement dilatées et explorant l'intégralité de l'espace disponible dans les tubes, leur expansion thermique est limitée par celle des tubes mêmes, cette dernière étant relativement faible ($\alpha_{\text{SWNT}}(1000 \text{ K}) \simeq 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [179]).

Les courbes simulées pour l'évolution de β pour différentes densités sont représentées sur la Fig. 5.8(c). Comme nous venons d'en discuter au paragraphe précédent, si nous ne tenons pas compte de la résolution expérimentale, le paramètre β serait directement (inversement) lié à la variance σ de la distribution de premiers voisins dans les chaînes. La diminution de β avec la température traduit donc l'augmentation de la variance de la distribution, ce qui en retour traduit l'augmentation des fluctuations thermiques et la diminution des corrélations le long des chaînes de C_{60} . Là encore, la meilleure concordance entre simulation et expérience est trouvée pour un taux de remplissage de 97 %, ce qui confirme les analyses réalisées pour le coefficient α .

Les évolutions des paramètres α et β observées sont donc qualitativement bien reproduites par les simulations à partir du modèle TG et pour une densité de 97 %. Nous pouvons en déduire que les chaînes subissent effectivement une fusion progressive. Cette dernière n'est pas causée par leur fragmentation puisque celle-ci n'est pas possible à une telle densité, mais plutôt par la perte progressive des corrélations des molécules du fait de l'augmentation de l'anharmonicité du potentiel inter- C_{60} .

Enfin, la bonne concordance entre simulations et expériences valide *a posteriori* l'approximation des chaînes de grande taille réalisée dans le cadre du modèle TG.

Quant aux données provenant de la rampe 1, elles ne peuvent pas être interprétées à la lumière du modèle TG. La faible expansion thermique et la faible évolution de β en dessous de 600 K suggèrent qu'une forme de "bouchon" était présent dans l'échantillon à l'issue de sa synthèse, rendant les chaînes plus résistantes à la fusion. De nouvelles mesures sont nécessaires pour déterminer l'origine de cette "pression supplémentaire", par exemple en réalisant des cycles en températures (montée, descente, remontée, etc. . .) de plus en plus étendus (en commençant par des cycles plus petits que celui réalisé dans cette étude) afin de déterminer la température précise au delà de laquelle l'évolution devient irréversible. Notons qu'une étude en RMN [46] a

7. Les mesures du C_{60} bulk présentées sur la Fig. 5.8(b) sont celles que nous avons faites pour avoir une référence

montré la présence de fullerènes (que les auteurs de l'étude nomment C_{60}^α) dont la rotation est entièrement bloquée à toute température plus faible que 300 K. Abou-Hamad *et al.* attribuent ce blocage des rotations des C_{60}^α par leur fixation sur les défauts des tubes. Cette fixation pourrait être la cause des effets irréversibles observés ici, si l'on imagine que la température pourrait donner l'énergie nécessaire à la libération des C_{60}^α . Il serait intéressant de refaire ces mesures de RMN après un passage à 1 100 K des peapods pour le vérifier.

Enfin, il serait intéressant de disposer d'échantillons à faible taux de remplissage – mais suffisamment grand pour que l'on puisse observer le pic de corrélation des chaînes autour de 0.63 \AA^{-1} . Dans ce cas, l'évolution du coefficient d'expansion serait croissante avec la température, ce qui non seulement validerait plus avant toute cette étude mais permettrait d'observer le phénomène de fragmentation pour la première fois. Dans cette optique, L. Noé et M. Monthieux nous ont fourni des échantillons faiblement remplis (faible quantité de C_{60} introduite lors de la synthèse des peapods), et leur étude est en cours.

5.3.2 Étude de la dynamique

L'étude de la dynamique de translation des peapods C_{60} a été réalisée sur le spectromètre TOFTOF à FRM2, Garching, de la façon décrite au chapitre 3. Les mesures ont été effectuées environ tous les 150 K entre 300 K et 1043 K, en chauffant puis en refroidissant. Le facteur de structure dynamique $S(\omega)$ obtenu lors de ces expériences est modélisé par une contribution élastique (*i.e.* un pic de Dirac) et une contribution inélastique lorentzienne, le tout convolué par la résolution expérimentale, comme représenté sur la Fig. 5.9 pour deux températures extrêmes (373 K et 1043 K). Les intégrales en énergie de ces deux contributions sont appelées I_{inel} et I_{el} , respectivement pour les intensités inélastique et élastique. L'évolution en température de ces intensités est représentée sur la Fig. 5.10.

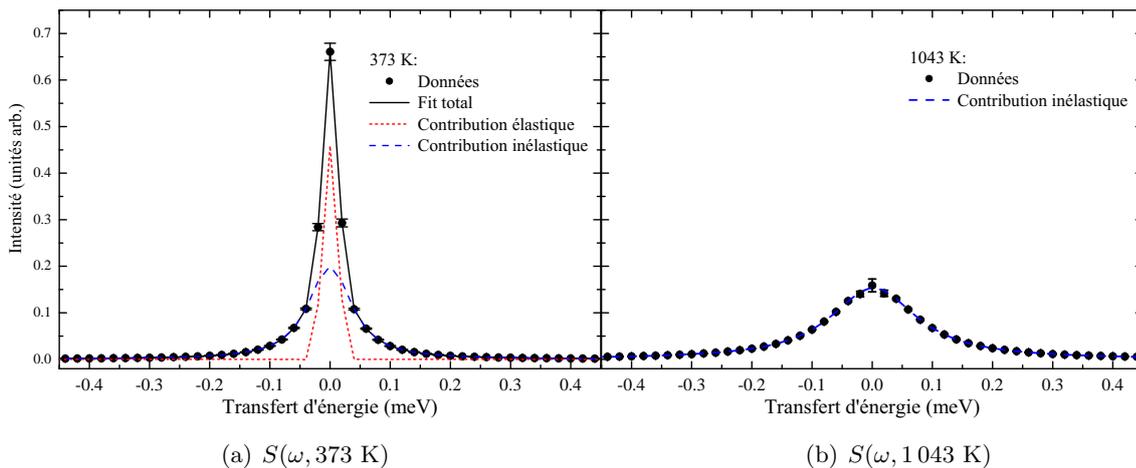


Fig. 5.9 – Facteurs de structures dynamiques $S(\omega)$ mesurés à 373 K et 1043 K sur le spectromètre temps de vol TOFTOF avec une longueur d'onde incidente de 8 \AA , ainsi que leurs modélisations par une contribution élastique (fonction $\delta(\omega)$) et une contribution inélastique (fonction lorentzienne), convoluées par la résolution expérimentale. À haute température, la contribution élastique a totalement disparu.

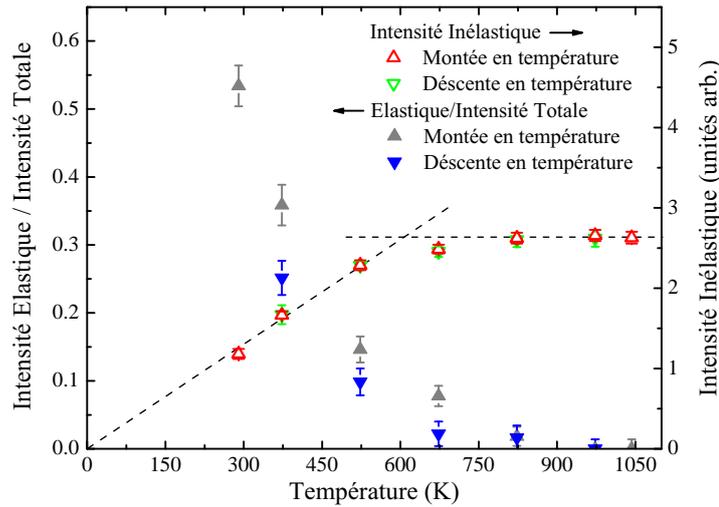


Fig. 5.10 – Évolution en température du rapport $I_{el}/I_{total} = I_{el}/(I_{el} + I_{inel})$ (signes pleins) ainsi que de l'intensité inélastique I_{inel} (signes vides) mesurées sur TOFTOF – par intégration des courbes modélisées Fig. 5.9. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Si les intensités élastique et inélastique évoluent de manière continue, il se dégage de ces mesures deux domaines de températures dans lesquels le comportement dynamique des chaînes est très différent :

- Pour les températures en dessous de ~ 500 K, la présence d'une contribution élastique ainsi que l'évolution linéaire de l'intensité inélastique sont caractéristiques d'un comportement de cristal harmonique, comme nous en avons discuté dans le chapitre 4. La décroissance de l'intensité élastique avec l'augmentation de la température s'explique par l'augmentation du terme de Debye-Waller.

- Cependant, la décroissance de I_{el} est telle que la contribution élastique disparaît totalement au delà de ~ 700 K. À ces températures, la diffusion est alors entièrement de nature inélastique, ce qui traduit la disparition des corrélations inter- C_{60} sur des temps longs. En parallèle, la dépendance en température de l'intensité du signal inélastique a évolué continuellement d'un régime linéaire en T vers une constante. Ces deux caractéristiques traduisent le comportement liquide des chaînes : l'étude de la dynamique de translation confirme de manière inambiguë l'observation de la fusion progressive faite par l'étude de la structure des chaînes.

Rappelons cependant que la cause de la fusion observée ici n'est pas comparable avec le comportement liquide qui peut s'observer dans le cas de chaînes *harmoniques* de grande taille, comme cela l'a été discuté au chapitre 4 : à de telles températures, l'approximation harmonique perd sa validité, et seul le modèle TG permet une bonne description du comportement statistique du système.

5.4 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié les évolutions structurales et dynamiques des chaînes de C_{60} dans les peapods, dans la gamme des températures intermédiaires et jusqu'aux hautes températures $\sim [300, 1100]$ K :

- Nous avons développé un formalisme permettant de simuler la diffraction de chaînes de C_{60} à partir de la fonction de distribution de premiers voisins $g(z)$ issue du modèle statistique de Takahasi-Gürsey. Pour appliquer ce modèle, il est suffisant que les chaînes soient suffisamment grandes, mais il n'est pas nécessaire qu'elles soient de taille infinie.

- À la lumière de ce formalisme, nous définissons deux "paramètres d'ordre" pertinents que sont l'expansion thermique du système, α , ainsi qu'un paramètre lié aux fluctuations thermiques dans les chaînes, β .

- La comparaison entre les mesures expérimentales et les simulations à partir du modèle TG de l'évolution en température de ces deux paramètres d'ordre montre un parfait accord pour un remplissage élevé des tubes, 97%. De cette étude, nous pouvons déduire que :

- Aucune fragmentation des chaînes ne peut avoir lieu dans ces échantillons car le taux de remplissage est trop important.

- Nous observons la fusion d'un système 1D de grande taille, fusion qui se traduit dans la non évolution du paramètre α à haute température.

- Cette fusion est progressive.

- Tout ce qui est observé à partir des évolutions structurales l'est aussi dans la dynamique : grâce à la DIN et à la séparation des intensités élastiques et inélastiques, nous pouvons observer la transition progressive d'une chaîne cristalline harmonique aux températures intermédiaires ($\sim [200, 700]$ K) vers un liquide 1D aux hautes températures ($T \gtrsim 700$ K). Puisqu'elle se traduit par la perte progressive des corrélations aux temps longs ($S(Q, \omega = 0) = 0$), nous pouvons employer le terme de "fusion" pour décrire cette transition.

6

Basses températures : couplage rotation-translation et friction

Sommaire :

6.1	Contexte de l'étude – État de l'art	132
6.1.1	Prédictions théoriques	132
6.1.2	Mesures expérimentales	133
6.1.3	Bilan des études publiées	135
6.2	Résultats expérimentaux	136
6.2.1	Vers la mise en place d'un ordre à trois dimensions des fullerènes ?	136
6.2.2	Structure et dynamique des chaînes de fullerènes à basse température	137
6.2.2.1	Dynamique de rotation	137
6.2.2.2	Structure moyenne, rotations et couplage rotation-translation	141
6.2.2.3	Dynamique de translation	142
6.2.2.4	Discussions	144
6.2.2.4.a	Mise en ordre orientationnelle et couplage rotation-translation	144
6.2.2.4.b	Effets sur les phonons acoustiques	146
6.2.2.4.c	Bilan	147
6.3	Résumé	148

Ce chapitre est consacré à l'étude des peapods à basse température ($T < 250$ K) ; il est divisé en deux parties distinctes :

- Dans la première partie, nous ferons un état de l'art bibliographique afin de bien cerner ce que nous savons du comportement à basse température des chaînes de C_{60} dans les peapods. Nous introduirons les différents modèles théoriques qui se sont attachés à le décrire, et discuterons ensuite des différentes études expérimentales sur ce sujet.

- La seconde partie de ce chapitre vise à apporter de nouveaux éléments expérimentaux pour essayer de répondre aux questions qui auront été soulevées dans la première partie.

6.1 Contexte de l'étude – État de l'art

6.1.1 Prédictions théoriques

Deux prédictions ressortent des études théoriques sur les propriétés à basse température des peapods. La première concerne la mise en place d'un ordre à 3D des chaînes de C_{60} dans les faisceaux de peapods, et la seconde la variation de la distance inter-fullerènes dans les chaînes avec l'augmentation des corrélations orientationnelles.

- Par des calculs de physique statistique, C. Carraro [31, 34], puis M. Calbi, M. Cole *et al.* [32, 38] ont prédit qu'à basse température l'attraction entre fullerènes de chaînes voisines devrait entraîner une mise en ordre à trois dimensions des molécules de fullerène.

Cette transition 1D-3D dans les peapods serait alors assimilable à une solidification du second ordre, ce qui est tout à fait exotique car la transition liquide-solide est généralement une transition du premier ordre. Cette transition est prédite à 110 K par Carraro, tandis que Calbi la prévoit à une température de l'ordre de 530 K, et aucune étude expérimentale de cette transition n'avait été menée avant ces travaux de thèse.

- Nous avons rappelé au § 3.2 certaines propriétés des C_{60} bulk, et notamment l'existence de deux transitions de phases à basse température : une transition du premier ordre à 255 K (de type "ordre-désordre"), où les C_{60} , qui sont en rotation quasi-isotrope aux températures supérieures à 255 K, adoptent deux types d'orientations préférentielles (où six des doubles liaisons d'une molécule peuvent faire face à des pentagones sur la molécule voisine (configuration dite P), ou à des hexagones (configuration H)); et une seconde transition à 90 K, dite "vitreuse", en dessous de laquelle la proportion d'orientations H et P, qui de 255 K à 90 K évoluait en faveur de l'orientation d'énergie la plus basse (P), ne varie plus. Du fait du couplage entre les rotations et les translations des molécules [145], la transition à 255 K est accompagnée d'une contraction du réseau ($\Delta a/a \simeq 0.4\%$ [139, 149]). Dans le cas des peapods, K. Michel *et al.* [39, 40] ont développé un modèle tenant compte des corrélations entre orientations et translations des molécules. Selon ces auteurs, les fullerènes dans les tubes de rayon 6.9 Å (tubes (10,10)) sont orientés à température ambiante de manière à avoir un de leurs axes de symétrie 5 (passant

par le centre de deux pentagones diamétralement opposés) parallèle à l'axe du tube. En faisant varier le rayon du tube, cette orientation préférentielle peut changer : pour un rayon de 8.5 Å, c'est un axe de symétrie 3 qui est parallèle à l'axe du tube ; pour un rayon de 7.5 Å, un axe de symétrie 2. Dans tous les cas, puisque les auteurs modélisent le potentiel exercé par le tube comme un potentiel homogène, toute rotation autour de l'axe de symétrie préférentielle est sans coût énergétique pour une molécule seule. L'orientation préférentielle des molécules ne dépend donc que du diamètre des tubes hôtes. Les auteurs calculent que la différence d'énergie potentielle entre deux orientations correspondant à un minimum d'énergie¹ et à un point de selle doit être de l'ordre de quelques dizaines de kelvins [39]. Ces calculs permettent de comprendre pourquoi les observations expérimentales suggèrent que les molécules sont en rotation isotrope à température ambiante [44–46].

Dans leurs calculs, Michel *et al.* considèrent une chaîne infinie de C₆₀ dans une configuration de "stacking", *i.e.* correspondant à la configuration d'énergie minimale pour des tubes de rayon 6.9 Å. Ils introduisent alors un couplage rotation-rotation entre les molécules sous la forme d'une fonction de corrélation de paires de premiers voisins. Si les molécules sont corrélées de proche en proche, l'ordre à longue portée n'est permis qu'à température nulle et l'évolution des corrélations se fait de manière progressive.

La prise en compte d'un couplage rotation-rotation-translation implique une contraction du réseau de l'ordre de $\Delta L/L \simeq 0.03\%$ par rapport au paramètre de maille à température ambiante. Une si petite contraction ne serait pas mesurable expérimentalement par diffraction des rayons X ou des neutrons. Cependant, notons que le modèle de Michel appliqué au C₆₀ bulk permet de reproduire la transition de phase à 255 K, mais en prédisant une contraction d'un ordre de grandeur trop petite [145] par rapport à celle observée [139]. Ceci peut être lié aux approximations effectuées dans leurs calculs : d'une part, toutes les représentations irréductibles des C₆₀ ne sont pas prises en compte dans le calcul, et d'autre part, la nature phénoménologique du potentiel intermoléculaire utilisé [146] peuvent expliquer ce grand écart entre prédiction et expérience. Il n'est par conséquent pas impossible qu'il en soit de même pour les peapods.

6.1.2 Mesures expérimentales

Parmi les nombreuses études expérimentales sur les peapods, nous n'allons ici mettre l'accent que sur les trois études qui concernent la dynamique de rotation des C₆₀ à basse température :

- La première à être publiée, par K. Matsuda *et al.* [44], est une étude de la rotation des C₆₀ par RMN du ¹³C. Le spectre RMN présente un pic intense et fin autour de 120 ppm, ce que les auteurs attribuent à des réorientations rapides et de large amplitude ($\sim \pi$) des molécules, *i.e.* une rotation isotrope. Ils concluent que les C₆₀ sont animés de mouvements de large amplitude même à des températures aussi basses que 30 K, et qu'aucune transition de phase n'est observée dans les peapods, « comme il se doit pour un système 1D ».²

- La seconde étude publiée est celle de S. Rols *et al.* [45] : c'est une étude par DIN de la rotation des C₆₀ dans les peapods. En se plaçant à une valeur de Q où le signal quasi-élastique

1. Soit l'un des six axes d'ordre 5 pour des tubes (10,10).

2. La dernière phrase de l'article [44] est effectivement : « The C₆₀ linear array inside a SWCNT does not undergo an orientational phase transition, which is associated with its 1D nature ».

provenant de la rotation est important ($Q = 5.4 \text{ \AA}^{-1}$), et en étudiant l'évolution en température de la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(\omega)$, ils montrent que la nature du mouvement de rotation évolue entre 200 K et 100 K. Au dessus de 200 K, la susceptibilité est dépendante de T (Fig. 6.1(a)b)), ce qui indique que les C_{60} subissent une rotation *diffusive*. En dessous de 100 K, la susceptibilité devient indépendante de T , ce qui indique que le signal mesuré suit une loi de population de Bose, et donc que le mouvement de rotation a perdu sa nature diffusive au profit d'une nature vibrationnelle. La forme du facteur de structure $S(Q)$ restant identique à celle observée à haute température, cela signifie que les C_{60} sont toujours animés de rotations : on parle alors de "librations" autour d'orientations préférentielles des molécules, comme dans la phase cubique simple du C_{60} bulk.

Dans le C_{60} bulk cependant, des librons³ biens définis sont observés dans l'inélastique (vers 2.5 meV) en dessous de la transition ordre-désordre à 255 K (*cf.* Fig. 3.3 ou ref. [133]). Lors de la mise en ordre, les C_{60} adoptent deux orientations (H et P). La fréquence de libration dépendant de l'environnement immédiat des molécules, ce libron, quoique bien défini dans la densité d'état, résulte de la superposition de deux modes de libration. La position de ce libron évolue donc à mesure que la population des orientations H et P évolue [133]. Dans le cas des peapods, aucun libron bien défini n'est observé, à aucune température. Par conséquent, si le mouvement de rotation des C_{60} se transforme effectivement en libration, il n'apparaît pas à une fréquence unique : cela peut être expliqué par une grande variété d'environnements locaux autour des molécules persistant en dessous de 100 K.

Notons de plus que le désordre orientationnel a un effet très fort sur les modes intramoléculaires, et le mode Hg à 33 meV en particulier, mode qui correspond à une déformation par "ovalisation" des C_{60} . Alors que ce mode est bien visible dans la densité d'état à basse température, les rotations rapides des fullerènes à haute température le rende inobservable en le fondant dans le "bruit de fond" provenant majoritairement de la densité d'état des nanotubes.

- Enfin, la dernière étude de la rotation des fullerènes, réalisée par E. Abou-Hamad *et al.* [46], est une étude par RMN du ^{13}C . Comme dans la première étude de Matsuda *et al.* [44], les auteurs interprètent leurs données à haute température par la rotation rapide et de grande amplitude des C_{60} . Cependant, à la différence de la ref. [44], les auteurs de cet article observent une chute brutale du temps de relaxation spin-réseau T_1 à la température de 100 K (Fig. 6.1(b)). Ils interprètent leurs données par un changement soudain du type de mouvement animant les C_{60} , qui passerait selon eux de réorientations diffusives isotropes à des rotations uniaxiales. Notons néanmoins que rien dans les données RMN n'indique clairement que les rotations en dessous de 100 K sont effectivement réalisées autour d'un seul et même axe au sein des tubes, cette image étant avancée comme une explication possible des effets observés dans les mesures.

L'étude du temps de relaxation spin-spin T_2 est quant à elle interprétée par une corrélation parfaite des orientations des molécules en même temps que l'arrêt total de leurs rotations en dessous de la température de 25 K.

Remarquons enfin qu'Abou-Hamad *et al.* rapportent l'existence de deux types de molécules, les C_{60}^α et les C_{60}^β , les derniers étant ceux qui sont animés des mouvements de rotation que nous venons de décrire. Quant aux C_{60}^α , ils sont entièrement bloqués à toute température, ce que les auteurs expliquent par une fixation des C_{60} sur les défauts des tubes.

3. Modes de libration des molécules autour de leurs orientations préférentielles.

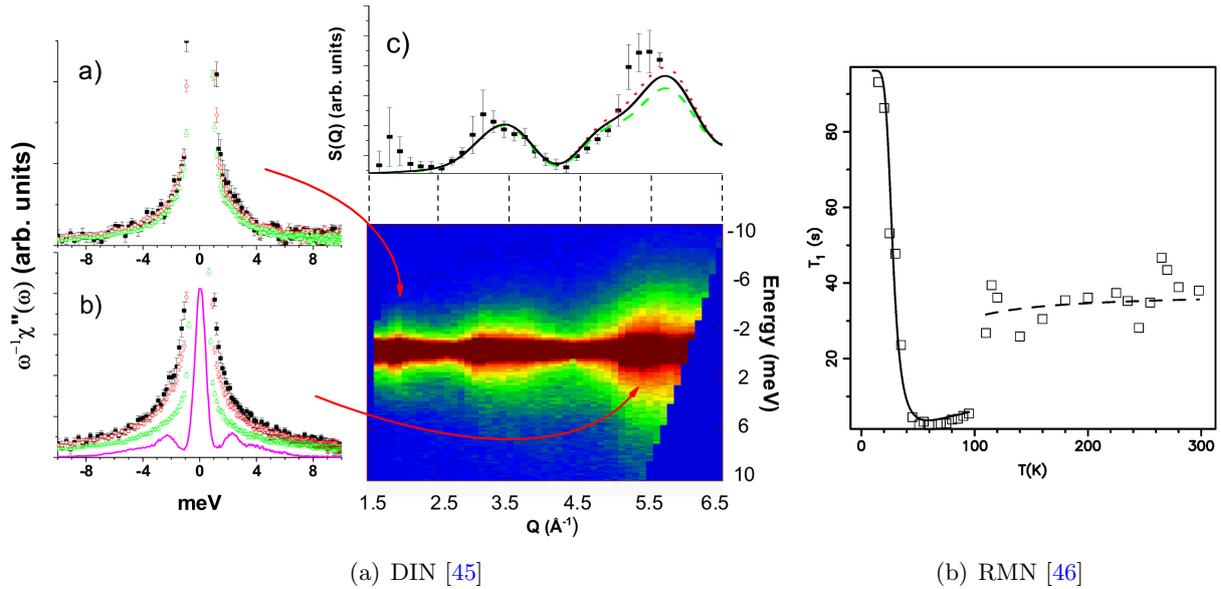


Fig. 6.1 – (a) Reproduction de la Fig. 3 de la ref. [45]. *Coin inférieure droit* : facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ mesuré sur les peapods à 280 K. – a) et b) Dépendance en température de la susceptibilité mesurée à deux vecteurs de transfert (indiqués par les flèches) ($\triangle = 200$ K, $\diamond = 100$ K, $\blacksquare = 50$ K) ainsi que dans la phase basse température du C₆₀ bulk (ligne rose). – c) Intensité quasi-élastique du signal à 280 K intégrée en énergie et comparaison à trois modèles : rotations isotropes libres (—), rotations 1D libres autour d'un axe 5 (---) et d'un axe 2 (····). (b) Reproduction de la Fig. 3 de la ref. [46]. Évolution en température du temps de relaxation spin-réseau T_1 des C₆₀^β mesuré par RMN du ¹³C : une nette discontinuité est observée à $T_c = 100$ K.

6.1.3 Bilan des études publiées

Nous pouvons résumer ainsi les conclusions des différentes études qui ont porté sur le comportement des C₆₀ dans les peapods à basse température :

- Deux équipes de théoriciens prédisent l'existence d'une transition vers une phase cristalline 3D des peapods, et ce à des températures relativement hautes (de l'ordre de qq. 100 K). Une telle mise en ordre des peapods n'a encore jamais été étudiée expérimentalement.
- Le modèle de Michel et Verberck introduit la notion de couplage entre rotations et translations des molécules. Ce couplage n'est pas gouverné par un paramètre d'ordre lié à l'ensemble du système, mais par une fonction de corrélation de paires entre premiers voisins : l'augmentation des corrélations orientationnelles et la contraction du réseau se font de manière progressive, et l'ordre à longue portée ne s'établit qu'à température nulle – dans l'hypothèse de chaînes infinies. Les effets de ce couplage n'ont pas encore été observés expérimentalement.
- Les articles expérimentaux qui se sont intéressés à la dynamique de rotation des C₆₀ divergent dans leurs conclusions sur le comportement à basse température des C₆₀ (mise en ordre orientationnelle, ou non, des fullerènes à basse température).

Nous avons cherché à obtenir de nouveaux éléments expérimentaux à basse température, et à les confronter aux modèles théoriques afin de mieux comprendre le comportement des C₆₀ à basse température. Pour cela, nous avons couplé des études structurales à des études permettant de sonder les deux dynamiques de rotation et de translation des fullerènes.

6.2 Résultats expérimentaux

6.2.1 Vers la mise en place d'un ordre à trois dimensions des fullerènes ?

Commençons par étudier l'éventualité de la mise en place de corrélations à 3D entre les chaînes de C_{60} . Rappelons que nous avons développé dans le chapitre 2 un formalisme permettant de simuler la diffraction par des échantillons de peapods pour de telles corrélations inter-chaînes. Nous avons montré que ces corrélations, si elles existent, se traduiront par des modifications de la forme et de l'intensité du pic de corrélation inter- C_{60} à $Q \simeq 0.63 \text{ \AA}^{-1}$. La diffraction apparaît donc comme une technique appropriée pour étudier l'existence d'une telle transition.

Au § 2.3.1, nous avons calculé de manière analytique l'intensité diffractée par une poudre de faisceaux de peapods dans le cas général d'un ordre à 3D s'évanouissant sur une distance caractéristique ξ . De telles simulations, tenant compte d'une résolution expérimentale gaussienne de FWHM $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, sont représentées sur la Fig. 6.2(b) pour différentes longueurs de corrélations ξ et deux distances inter- C_{60} différentes. Elles sont comparées aux diffractogrammes expérimentaux mesurés sur le diffractomètre à neutrons froids D16, à 300 K et à 1.8 K.

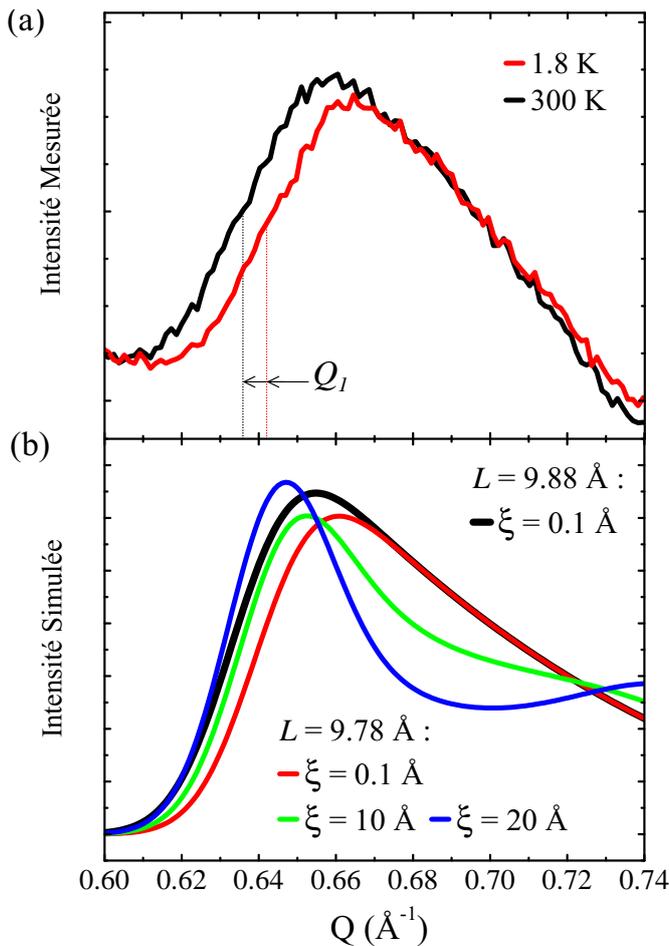


Fig. 6.2 – (a) Diffractogrammes expérimentaux (zoom sur le pic de corrélation des C_{60}) mesurés sur le diffractomètre D16 à l'ILL, à 1.8 et 300 K : on peut voir la contraction du réseau grâce au déplacement du point d'inflexion sur la gauche du pic (marqués par les lignes verticales).

(b) Simulation de la diffraction par un faisceau de chaînes infinies de C_{60} (moyenne sur poudre de l'intensité des plans diffus à $Q_z \neq 0$), avec une résolution expérimentale gaussienne de FWHM $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et deux différentes distances inter- C_{60} (qui tiennent compte de la contraction mesurée). Nous avons pris en compte des corrélations entre tubes voisins dans les faisceaux, ces corrélations s'éteignant de manière exponentielle sur une longueur caractéristique ξ . Les corrélations inter-chaînes résultent en une modification de la forme du pic, qui devient plus symétrique et dont la position du maximum se déplace pour tendre vers $Q_1 = 2\pi/L$.

La Fig. 6.2(b) montre que l'instauration de corrélations inter- C_{60} entre tubes voisins implique une symétrisation du "pic" caractéristique de la périodicité des chaînes. Rappelons que pour des chaînes 1D indépendantes, le point $Q_1 = 2\pi/L$ est le point d'inflexion de la montée (côté petits

Q) du pic des C_{60} , et non pas la position du maximum (*cf.* § 2.3.4). Dans le cas où l'on introduit des corrélations à 3D, le maximum du pic se déplace pour tendre vers $Q_1 = 2\pi/L$: dans le cas limite où le faisceau est infini et où les corrélations à 3D sont totales, le système est alors un cristal à trois dimensions et ce pic est un pic de Bragg. La Fig. 6.2(b) montre d'ailleurs que pour des corrélations importantes ($\xi = 20 \text{ \AA}$) l'intensité du maximum doit augmenter. Cet effet de symétrisation sur la forme du pic est très sensible aux corrélations : en effet, il est déjà bien visible pour $\xi = 10 \text{ \AA}$. Or, le tube le plus proche étant distant d'environ 17 \AA , lorsque $\xi = 10 \text{ \AA}$, environ 18 % des tubes adjacents participent à la corrélation – soit un tube sur six en moyenne.

Sur la Fig. 6.2(a), nous n'observons pas de modification de la forme du pic entre 300 K et 1.8 K, seulement un décalage causé par la contraction du réseau. En conséquence, sur la base de ces résultats et simulations, il semble que nous pouvons exclure le scénario de la mise en ordre à 3D des chaînes jusqu'à des températures aussi basses que 1.8 K.

6.2.2 Structure et dynamique des chaînes de fullerènes à basse température

Dans ce paragraphe, nous allons dans un premier temps présenter nos mesures de la structure moyenne et des dynamiques de translation et de rotations des C_{60} . Puis, une fois que nous aurons une vue d'ensemble de ces résultats, nous les discuterons et tenterons d'apporter des éléments pour expliquer nos observations.

6.2.2.1 Dynamique de rotation

Intéressons nous tout d'abord à la dynamique de rotation des fullerènes : elle est la seule à avoir été étudiée jusqu'à présent, et puisque nous ne disposons pas des mêmes échantillons que ceux utilisés dans les refs. [44–46], nous devons vérifier si nous reproduisons certains des résultats publiés.

Nous avons observé la dynamique des rotations des fullerènes par DIN, sur le spectromètre temps de vol à neutrons thermiques IN4C. À température ambiante, cette dynamique se caractérise par un signal quasi-élastique modulé en Q correspondant à la diffusion rotationnelle des molécules de C_{60} (Fig. 6.3(a)). Si l'étude du facteur de structure $S(Q)$ mesuré en DIN (sur poudre, ou "poudre 2D") ne peut pas trancher quant à la nature isotrope ou 1D des rotations diffuses car les $S(Q)$ qui leur correspondent sont très proches [45], la RMN le peut et nous permet de dire que ces rotations sont des rotations isotropes 3D de large amplitude [44, 46].

Rappelons que lors du traitement des données (décrit au § 3), nous normalisons les données relatives aux SWNT et aux peapods à la masse de tubes. Puis, pour chaque Q , nous modélisons le signal des SWNT par une fonction $\delta(\omega)$ et une lorentzienne $L_1(\omega)$, puis le signal des peapods par une $\delta(\omega)$, la même fonction $L_1(\omega)$, plus une autre lorentzienne $L_2(\omega)$ qui contient la dynamique des fullerènes. Le facteur de structure $S(Q)$ représenté sur la Fig. 6.3(a)(*bas*) est l'intégration en énergie de cette fonction $L_2(Q, \omega)$: nous regardons ici un signal de nature *non élastique*, qui représente la partie dynamique de la diffusion diffuse.

Lorsqu'il est corrigé du facteur de Bose, le signal quasi-élastique des fullerènes seuls, $L_2(Q, \omega)$, devient la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(Q, \omega)$. L'évolution de la susceptibilité intégrée dans le domaine en Q délimité par les traits blancs verticaux Fig. 6.3(a)(*haut*), *i.e.* la zone où le signal quasi-élastique est le plus intense, est représentée sur la Fig. 6.3(b). Nos expériences reproduisent

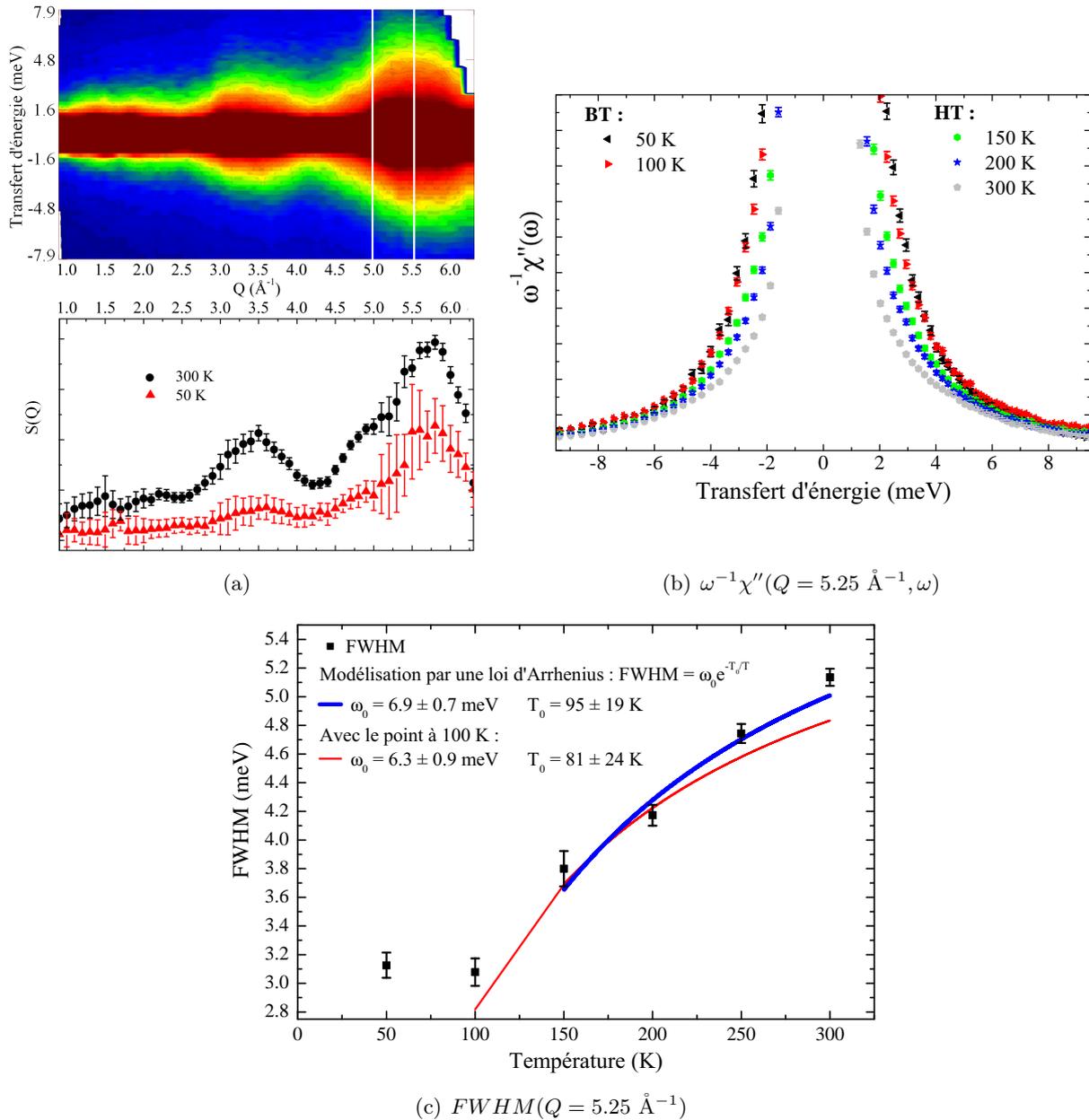


Fig. 6.3 – (a) *Haut* : Facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ mesuré sur IN4C à 300 K. – *Bas* : Le signal quasi-élastique des fullerènes est modélisé par une fonction lorentzienne $L_2(Q, \omega)$ dont l'intégration en énergie $S(Q)$ est représentée pour les températures de 300 K et 50 K.

– (b) Le signal de la Fig. 6.3(a) intégré en Q sur la zone délimitée par les traits blancs et corrigé du facteur de Bose résulte en cette évolution en température de la susceptibilité $\omega^{-1}\chi''(Q = 5.25 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$. On retrouve l'évolution rapportée dans la ref. [45] : le signal évolue avec la température aux $T > 100 \text{ K}$, et n'évolue plus pour les températures plus faibles que 100 K.

– (c) Évolution en température de la largeur (FWHM) de la lorentzienne $L_2(Q = 5.25 \text{ \AA}^{-1}, \omega)$. Les points à haute température sont modélisés par une loi d'Arrhenius $FWHM = \omega_0 e^{-T_0/T}$. La meilleure modélisation est obtenue en ne prenant pas en compte le point à 100 K (courbe bleue).

l'évolution rapportée par Rols *et al.* dans la ref. [45] : pour les températures supérieures à 100 K, la susceptibilité évolue avec la température et le mouvement est de nature diffusive. Pour les températures plus faibles que 100 K, la susceptibilité n'évolue plus, la dynamique de rotation prend un caractère vibrationnel. Enfin, aucun libron (au sens d'une excitation bien définie) n'est observé dans la zone inélastique, et ce jusqu'à des températures aussi basses que 2 K.

La Fig. 6.3(c) montre l'évolution de la largeur du signal quasi-élastique $L_2(\omega)$ autour de $Q = 5.25 \text{ \AA}^{-1}$. Pour 50 K et 100 K, il n'y a pas d'évolution de cette largeur car le signal est de nature vibrationnelle. Dans l'hypothèse d'un mouvement diffusif, l'évolution de la largeur du signal quasi-élastique en fonction de la température peut se modéliser par une loi d'Arrhenius $FWHM(T) = \omega_0 e^{-T_0/T}$ [132], dans laquelle intervient une température d'activation T_0 . Cette température d'activation est celle en dessous de laquelle le mouvement diffusif est bloqué : dans le cas de la rotation des peapods, elle est la température permettant de passer la barrière de potentiel du mouvement de rotation. La meilleure concordance est obtenue pour une modélisation ne prenant pas en compte les points à 50 K et 100 K, et nous extrayons une température d'activation de $95 \pm 19 \text{ K}$, soit une barrière au mouvement de rotation de $E_0^{peapods} = 8.2 \pm 1.7 \text{ meV}$. Cette barrière de potentiel est significativement plus faible que celle observée dans la phase CFC du C_{60} bulk, qui est de $E_0^{bulk} = 42 \text{ meV}$ [180]. Nous sommes ici en bon accord avec les mesures d'Abou-Hamad *et al.* [46], qui extraient par RMN une barrière de 8 meV dans la gamme $T > 100 \text{ K}$. Dans l'hypothèse de première approximation où l'énergie d'activation d'une rotation, qui dépend de l'interaction entre C_{60} voisins, serait proportionnelle au nombre de premiers voisins, nos mesures sont cohérentes avec les mesures effectuées sur le C_{60} bulk. Dans ce dernier en effet, le nombre de premiers voisins est de 12, contre 2 dans les peapods, et le rapport $E_0^{bulk}/E_0^{peapods}$ est proche de 6. De plus, nous extrayons de la loi d'Arrhenius une fréquence caractéristique de rotation $\omega_0 = 6.9 \pm 0.7 \text{ meV} = 1.7 \pm 0.2 \text{ THz}$. Or la fréquence caractéristique (FWHM) est liée au coefficient de diffusion rotationnelle D_r par la relation [132] :

$$\omega_{0,l} = 2l(l+1)D_r \quad (6.1)$$

où l est l'ordre du polynôme de Legendre qui intervient dans la décomposition en série entière du facteur de structure dynamique cohérent, $S(Q, \omega)$, qui correspond à la diffusion rotationnelle des C_{60} [132]. Pour le pic à $Q = 5.25 \text{ \AA}^{-1}$, le terme dominant est le terme $l = 18$, ce qui nous permet d'extraire un coefficient de diffusion rotationnelle $D_r = (2.4 \pm 0.3) \cdot 10^9 \text{ Hz}$. Or le coefficient D_r et le temps de corrélation τ_0 (obtenu dans les mesures du temps de relaxation spin-réseau T_1 en RMN) sont liés par la relation [132] :

$$D_r = \frac{1}{6\tau_0} \quad (6.2)$$

De nos mesures, nous déduisons un temps de corrélation $\tau_0 = (7 \pm 1) \cdot 10^{-11} \text{ s}$, ce qui est encore en bon accord avec les mesures d'Abou-Hamad *et al.* [46], qui donnent $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$.

Nos mesures, comme celles d'Abou-Hamad *et al.*, sont par contre en désaccord avec celles de Matsuda *et al.* [44], qui obtiennent une température d'activation de $T_0 = 467 \text{ K}$ et un temps caractéristique $\tau_0 = 1.62 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. La méthode de préparation des échantillons étant la même dans ces études par RMN et la nôtre, nous ne nous expliquons pas cette grande différence.

Une autre manière de visualiser l'altération de la dynamique de rotation est de représenter l'évolution en température de l'intensité quasi-élastique $L_2(Q, \omega)$ totale, intégrée dans la gamme $Q \in [0.9, 6.3] \text{ \AA}^{-1}$, $\hbar\omega \in [-8.0, 8.0] \text{ meV}$. Cette évolution est représentée sur la Fig. 6.4(b) pour

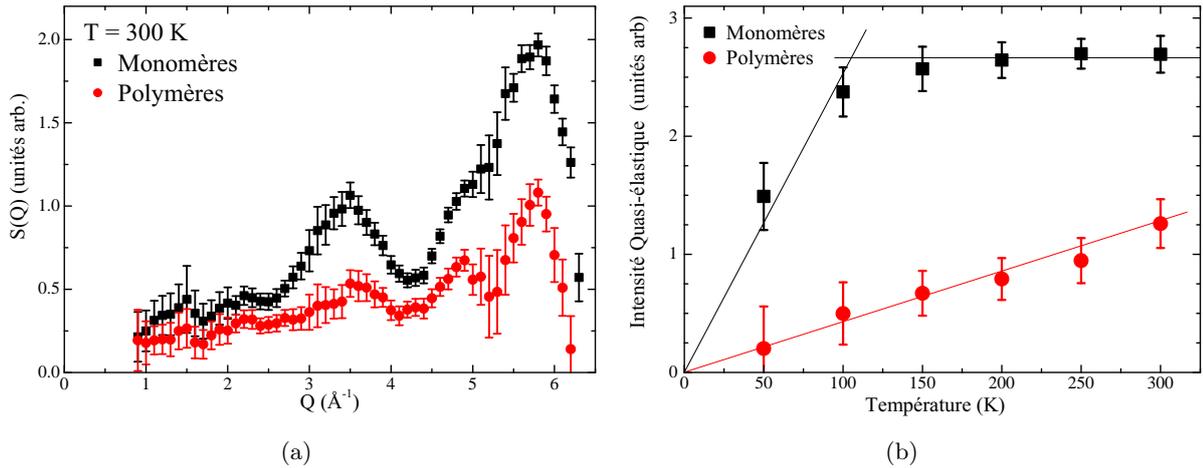


Fig. 6.4 – (a) $S(Q)$ mesuré sur IN4C à 300 K pour les peapods monomères et les peapods polymères. – (b) Évolution en température de l’intensité totale de ce signal pour les monomères et les polymères. Les lignes sont des guides pour les yeux.

les peapods C_{60} monomères et polymères, et elle contient les mêmes informations que l’évolution de la susceptibilité (Fig. 6.3(b)) :

– Pour les peapods monomères : au dessus de 100 K, l’intensité totale du signal quasi-élastique reste constante, ce qui suggère un signal d’origine diffusive. Puis, en dessous de 100 K, l’intensité intégrée chute. Même si nous ne disposons que de deux points expérimentaux (50 K et 100 K) et que les barres d’erreurs sont assez grandes, grâce à ce que nous savons de l’évolution de $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ à basse température (non évolution de $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ à 50 K et 100 K), nous pouvons estimer que l’évolution de l’intensité quasi-élastique est linéaire en T pour des températures plus basses que 100 K, ce qui correspond à une dynamique vibrationnelle – donc ”librationnelle”.

– Pour les peapods polymérisés : l’évolution en température de l’intensité quasi-élastique est linéaire en T . Le signal est donc toujours majoritairement de nature vibrationnelle, et par conséquent les C_{60} polymérisés ne semblent pas animés de rotations diffuses mais de librations, comme attendu par la présence des ponts covalents entre molécules adjacentes.

En conséquence, de nos expériences de DIN avec nos propres échantillons, nous pouvons conclure que :

- Nous reproduisons les résultats de Rols *et al.* [45], à savoir :
 - Pour $T \gtrsim 100$ K : les C_{60} sont en rotation isotrope diffusive.
 - Pour $T \lesssim 100$ K : les C_{60} sont en libration.
 - Aucun libron bien défini n’est observé dans l’inélastique : un désordre dans les environnements locaux persiste à basse température.
 - Nous réduisons l’incertitude sur la température de modification de la dynamique de rotation : elle a lieu entre 150 K et 100 K.
- Nos mesures permettent d’extraire une barrière de potentiel et un temps caractéristique en bon accord avec les mesures en RMN d’Habou-Hamad *et al.* [46] :

$$T_0 \simeq 95 \text{ K} \Leftrightarrow E_0^{\text{peapods}} \simeq 8.2 \text{ meV} \quad \text{et} \quad \tau_0 \simeq 7 \cdot 10^{-11} \text{ s.}$$
- Nos mesures sont en désaccord avec celles de Matsuda *et al.* [44].

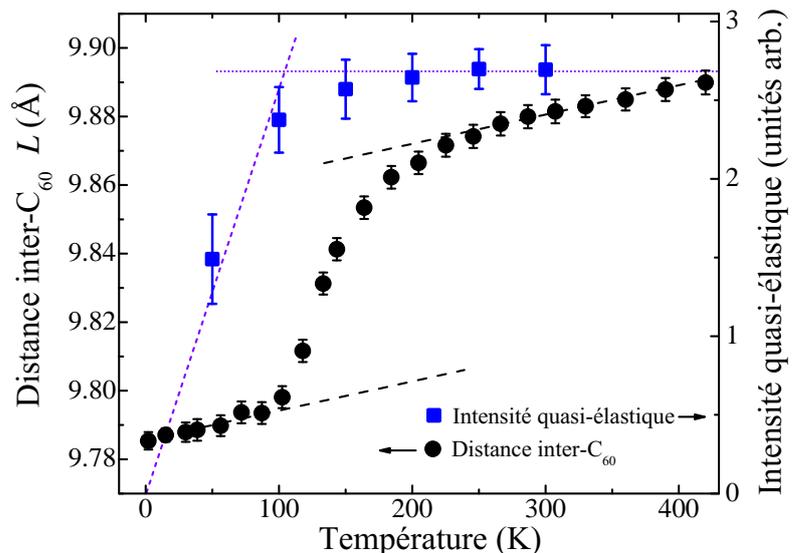
6.2.2.2 Structure moyenne, rotations et couplage rotation-translation

Intéressons nous maintenant à la structure moyenne des chaînes et à son évolution en fonction de la température. Nous avons réalisé des mesures de diffraction sur l'instrument D16 à l'ILL, de la température ambiante jusqu'à 1.8 K, puis au chauffage, le détecteur 2D étant centré sur le pic de corrélation des C_{60} ($Q \simeq 0.63 \text{ \AA}^{-1}$).

Deux diffractogrammes typiques, aux températures extrêmes de 1.8 K et 300 K, sont présentés sur la Fig. 6.2. Comme nous en avons déjà discuté, c'est en suivant la position du point d'inflexion Q_1 de la montée abrupte (côté petits Q) de ce pic que nous pouvons remonter à la distance moyenne inter- C_{60} $L = 2\pi/Q_1$. L'évolution de cette distance, réversible dans les deux rampes de refroidissement et de chauffage, est représentée sur la Fig. 6.5.⁴ Sur cette figure, on peut voir qu'une forte contraction du réseau ($\Delta L/L \simeq 1\%$, à comparer à $\Delta a/a \simeq 0.4\%$ dans le cas du C_{60} bulk [139, 149]) a lieu lorsque la température diminue, cette contraction se produisant de manière continue entre environ 200 K et 100 K. Au dessus de 200 K et en dessous de 100 K, la pente de l'évolution de L en fonction de T , *i.e.* le coefficient d'expansion thermique, est similaire.

Fig. 6.5 – (●, axe de gauche) Évolution en température de la distance moyenne inter- C_{60} , L , mesurée sur D16.

(■, axe de droite) Évolution en température de l'intensité totale de la diffusion quasi-élastique correspondant aux rotations des C_{60} , mesurée sur IN4C pour une longueur d'onde incidente de 1.7 \AA^{-1} . Les lignes ne sont que des guides pour l'œil.



Sur la Fig. 6.5, nous avons de plus superposé l'évolution du paramètre de maille à celle de l'intensité quasi-élastique totale. Nous voyons que la modification de la dynamique de rotation des C_{60} semble subséquente à la contraction "anormale" du réseau. Il apparaît donc que lorsque les C_{60} tournent de manière diffusive, ils occupent un volume plus grand que lorsqu'ils sont en libration autour d'orientations préférentielles.

Dans les systèmes moléculaires dans lesquels certaines molécules ont la possibilité de tourner, la mise en ordre des orientations de ces molécules entraîne une contraction du réseau. Cela est dû au terme de couplage rotation-translation de l'hamiltonien [165, 181], couplage qui permet aux molécules de se rapprocher quand elles trouvent un minimum de potentiel dans leurs orientations respectives. Dans certains systèmes, ce couplage peut prendre une grande importance : c'est notamment le cas des cristaux bulk de fullerènes C_{60} et C_{70} [139, 145, 182], mais aussi de CBr_4

4. Les échantillons utilisés dans cette expérience sont tels qu'ils ont été synthétisés, *i.e.* ils n'ont pas été chauffés à 1 100 K.

[183, 184], NaNO_2 [185], NaCN ou KCN [186–188], par exemple. D’autres couplages, mettant en relation d’autres degrés de libertés, peuvent aussi être la cause d’une contraction du réseau. C’est par exemple le cas du couplage spin-réseau induisant le phénomène de magnétostriction, que l’on observe couramment dans les multiferroïques par exemple [189].

Nos résultats montrent que le phénomène que nous observons dans les peapods met en jeu un couplage rotation-translation au sein des chaînes de fullerènes. Dans cette image, à basse température les orientations des C_{60} sont corrélées, la mise en ordre orientationnelle et la contraction du réseau étant couplées par un terme rotation-translation dans l’énergie potentielle.

En résumé, l’étude de la distance moyenne inter- C_{60} nous montre que :

- Les chaînes de C_{60} se contractent fortement ($\Delta L/L \simeq 1\%$) entre 200 K et 100 K.
- Cette contraction apparaît comme continue.
- Le coefficient d’expansion thermique avant et après la contraction est similaire.
- La modification de la dynamique de rotation des molécules apparaît comme suivant directement la contraction anormale du réseau. Il semble donc que ce n’est qu’une fois le réseau contracté ”au maximum” (à 100 K) que les fullerènes sont animés de librations dans des puits de potentiel. Pour $T > 100$ K, les molécules sont en rotations diffusives.

6.2.2.3 Dynamique de translation

Considérons maintenant l’évolution de la dynamique de translation des molécules de C_{60} . Rappelons que puisque nous disposons d’échantillons orientés à deux dimensions (pastilles), nous pouvons extraire le signal correspondant aux translations des fullerènes en soustrayant les données provenant de la configuration dite ”ortho” à celle dite ”para” – cette méthode a été discutée dans les chapitres 3 et 4. Le signal provenant des translations des fullerènes est concentré autour de $Q_1 = 2\pi/L$, et par la suite (comme dans le reste du manuscrit), lorsque nous emploierons le terme de ”susceptibilité”, nous parlerons de l’intégration en Q de ce signal divisé par $\omega(1 + n(\omega, T))$ pour obtenir $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ (cf. eq. (3.4)).

Sur la Fig. 6.6, nous reportons l’évolution en température de la susceptibilité du signal provenant des translations des C_{60} , à la fois pour les peapods monomères et les peapods polymères. Pour les deux échantillons, cette évolution permet de différencier deux gammes de températures : les hautes températures (HT, pour $T > 200$ K) où $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ n’évolue pas avec T , et les basses températures (BT, pour $T < 200$ K) où le signal disparaît au profit de l’élastique. Rappelons que dans le chapitre 4, nous n’avions montré que la partie HT de cette évolution, et avons conclu que la susceptibilité indépendante de T était caractéristique du comportement cristallin harmonique des chaînes à ces températures, le signal observé provenant de la densité d’état des phonons acoustiques longitudinaux.

Ces mesures montrent que les phonons acoustiques sont affectés par le passage en dessous de la température de 200 K – température à laquelle le réseau des monomères commence à se contracter. L’intensité ”quasi-élastique”⁵ est transférée dans l’élastique, et le cristal perd son harmonicité. Notons qu’aucun pic dans l’inélastique n’est observé dans cette gamme d’énergie,

5. ”Quasi-élastique” car autour de l’élastique, bien que n’ayant pas nécessairement un mouvement diffusif pour origine.

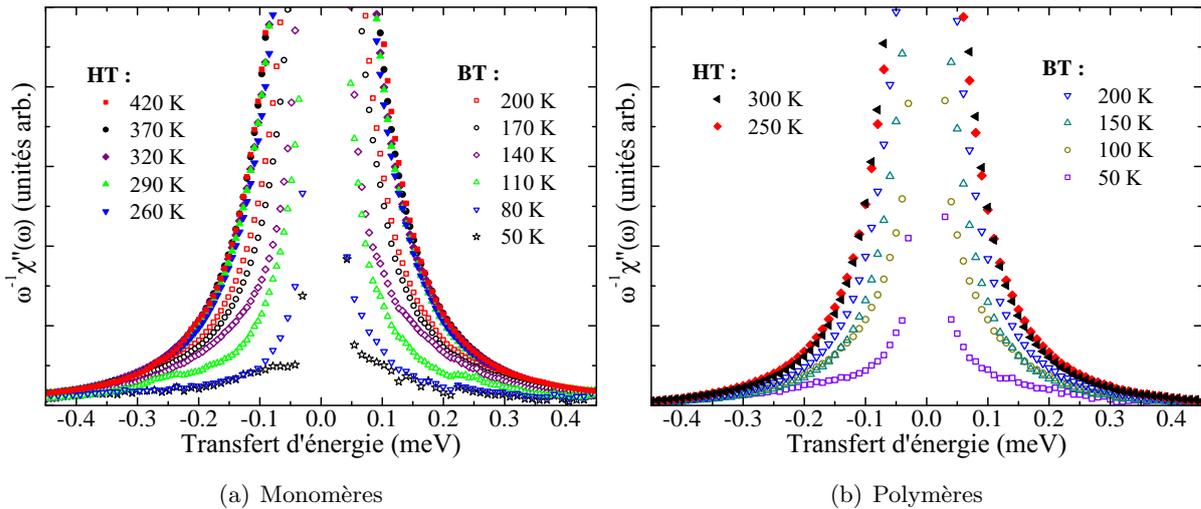


Fig. 6.6 – Évolution en température de la susceptibilité autour de $Q = 2\pi/L$ mesurée sur IN5 ($\lambda = 8 \text{ \AA}$) pour les peapods monomères (a) et les polymères (b). Ce signal correspond aux translations des C_{60} , et nous voyons qu'il évolue en deux temps pour les deux échantillons : pas d'évolution en T de $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ au dessus de 200 K (HT), puis disparition du signal quasi-élastique au profit de l'élastique en dessous de 200 K (BT). Barres d'erreur non représentées pour plus de lisibilité.

même à la température la plus basse étudiée (10 K, non représentée ici). De plus, même en dessous de 100 K, *i.e.* une fois la contraction terminée, le caractère harmonique est perdu et le signal $\omega^{-1}\chi''(\omega)$ continue à évoluer avec T .

Résumons ces observations sur les translations des fullerènes :

- Aux températures supérieures à 200 K, chaînes monomères et polymères se comportent comme des cristaux harmoniques (susceptibilité indépendante de T et présence de diffusion élastique).
- Lorsque la température est abaissée en dessous de 200 K, la susceptibilité évolue avec la température et le signal inélastique est transféré dans l'élastique. Cette transformation progressive du signal continue même en dessous de 100 K, où la contraction est terminée.
- Peapods monomères et peapods polymères présentent le même type d'évolution.

6.2.2.4 Discussions

6.2.2.4.a Mise en ordre orientationnelle et couplage rotation-translation

Nous résumons les différentes mesures concernant les évolutions de la dynamique de rotation des fullerènes et du paramètre de maille dans le tableau 6.1. Nous discuterons ensuite de nos conclusions en nous appuyant sur cette base.

Température (K)	100		200
<i>Dynamique rot.</i> : $\omega^{-1}\chi''(\omega)$, <i>FWHM</i> et intensité intégrée	Librations		Diffusion
Distance inter-C ₆₀	Évolution normale	Contraction anormale	Évolution normale
Conclusions raisonnables	Ordre ou gel orientationnel (avec des librations de plus grande amplitude que dans les polymères)	Augmentation des corrélations orientationnelles de 200 K à 100 K	Rotations isotropes diffusives

Tab. 6.1 – Vue d’ensemble des résultats concernant la modification de la dynamique de rotation ainsi que de la contraction du réseau.

Entre 200 K et 100 K, nous observons dans les chaînes de monomères une forte contraction du réseau, et, une fois cette contraction anormale terminée, un changement dans la nature des rotations des C₆₀, qui de diffusive ($T > 100$ K) devient librationnelle ($T < 100$ K). Avant et après la contraction anormale, l’expansion thermique des chaînes est similaire. Comme nous semblons de plus reproduire les résultats de Abou-Hamad *et al.* [46], ces résultats laissent à penser qu’une transition a lieu à 100 K.

Dans un système où intervient le couplage rotation-translation, la mise en ordre orientationnelle et la contraction du réseau sont couplées par un terme rotation-translation dans l’énergie potentielle. Par conséquent, puisqu’il y a contraction du réseau, il est raisonnable d’en conclure que, du fait du couplage rotation-rotation, les corrélations entre orientations des C₆₀ s’étendent de plus en plus à mesure que la température diminue de 200 K à 100 K, les rotations gardant leur caractère diffusif.

Le fait que la contraction anormale du réseau soit terminée à 100 K peut vouloir dire deux choses : soit les corrélations entre orientations s’étendent à toute la chaîne et l’ordre total est atteint, soit, comme ce qui est observé dans le C₆₀ bulk, l’énergie thermique n’est plus suffisante pour que les molécules se réorientent et les orientations sont gelées. Dans le second cas, cela voudrait dire qu’au sein d’une même chaîne, nous observerions des "domaines" d’orientations des molécules (portions de chaînes dans lesquelles les orientations sont corrélées). Notons de plus que l’hypothèse d’un ordre à grande portée au sein des chaînes à 100 K, ne serait pas incompatible

avec la basse dimensionnalité du système dans la mesure où celui-ci a une extension limitée, comme le traduit son comportement cristallin à température ambiante.

Le fait qu'aucun libron bien défini n'est observé à basse température suggère qu'il existe une distribution d'environnements locaux pour les fullerènes. La fréquence de libration étant très sensible à l'environnement immédiat, il en résulte que le spectre des librations est moyenné sur un domaine en fréquence localisé autour de l'élastique. Cette variété d'environnements locaux peut être due à plusieurs choses : tout d'abord, elle peut provenir de l'interaction tube- C_{60} elle-même, les tubes présentant une dispersion en diamètres et en hélicités. Ensuite, elle peut être due à l'interaction C_{60} - C_{60} : on peut imaginer qu'au sein d'une même chaîne, les C_{60} ont plusieurs orientations. On peut aussi imaginer que les fullerènes ont tous la même orientation dans une chaîne, mais que cette orientation varie d'une chaîne à l'autre – et aussi, toute combinaison de ces deux propositions, ce qui correspondrait à la définition de "domaines" d'orientations dans une même chaîne. D'après les études de Michel *et al.* [39, 40], l'orientation préférentielle d'un C_{60} seul dans un tube dépend du diamètre de ce dernier. Or les échantillons de peapods présentent toujours une dispersion en diamètres de tubes, ce qui induit une dispersion en orientations préférentielles. On peut aussi imaginer que les défauts des tubes peuvent empêcher la "propagation" de l'orientation des C_{60} , ce qui revient à définir une limite à la taille maximale des chaînes, et donc à empêcher la propagation d'un ordre orientationnel à tous les C_{60} d'un même tube à la température critique.

Par conséquent, nous pouvons conclure de nos mesures de DIN que :

- La susceptibilité est indépendante de T en dessous de 100 K : les C_{60} se mettent à librer autour de certaines orientations préférentielles.
- Il n'y a jamais de libron bien défini : les C_{60} ne librent pas tous autour du même axe préférentiel lorsqu'on fait la moyenne sur tout l'échantillon.

Nous ne pouvons donc pas déterminer s'il existe en dessous de 100 K un ordre orientationnel parfait des molécules, ou si les orientations sont gelées sur des temps infinis. Dans les deux cas, nous ne devrions pas observer de libron bien défini et la distance inter- C_{60} ne devrait plus se contracter de manière anormale, comme observé. La seule chose que nous pouvons dire est que, en dessous de 100 K, les C_{60} librent autour de plusieurs orientations préférentielles. De plus, les amplitudes de ces librations sont plus larges que dans les polymères, puisque l'intensité intégrée de la diffusion diffuse non élastique est plus intense dans les monomères que dans les polymères. La liaison inter- C_{60} étant bien plus rigide dans les chaînes polymères que dans les monomères, cela n'est pas surprenant.

Rappelons qu'Abou-Hamad *et al.* [46] observent dans les peapods une transition de phase du premier ordre à 100 K, et ils interprètent leurs données par la mise en ordre des C_{60} selon un axe unique. Il semblerait que ce que nous observons soit en bon accord avec leurs mesures (Fig. 6.3(c)) : la modélisation par une loi d'Arrhenius de la largeur du signal quasi-élastique ne semble plus bonne dès lors que l'on veut y intégrer le point à 100 K, ce qui irait dans le sens d'une transition du premier ordre à cette température. Néanmoins, l'extrapolation de la courbe bleue de la Fig. 6.3(c) pourrait aussi nous permettre de conclure à une transition du second ordre entre 150 K et 100 K. L'amplitude et la largeur du signal à basse température signifient que les librations dans les chaînes monomères ont une amplitude qui reste large par rapport à celle observée dans les chaînes polymérisées. Par conséquent, si tout indique qu'une transition a bien lieu autour de 100 K, il nous est difficile de conclure quant à l'ordre de cette transition.

6.2.2.4.b Effets sur les phonons acoustiques

Nous venons de voir les effets sur la dynamique de rotation de la mise en ordre orientationnelle. Nous pouvons maintenant nous demander quels en sont ses effets – si elle en a – sur la dynamique de translation des molécules.

Nous pouvons répondre à cette interrogation en comparant la dynamique de translation dans les chaînes monomères à celle dans les chaînes polymères. Dans ces dernières, aucun effet de couplage rotation-translation n'est attendu puisque les orientations des molécules sont toujours les mêmes au sein d'une chaîne. Et en effet, aucun changement n'est observé dans l'évolution du signal quasi-élastique qui correspond aux mouvements de libration des C_{60} polymérisés, signal qui évolue linéairement avec T (Fig. 6.4(b)).

Pourtant, la même disparition des phonons acoustiques est observée à partir de 200 K dans les deux échantillons (Fig. 6.6). Cela signifie donc que la disparition des phonons acoustiques mesurée dans les monomères n'est pas liée à la mise en ordre orientationnelle ni à la contraction du réseau (puisque ces dernières n'ont pas lieu dans les polymères), mais qu'elle résulte de l'interaction avec un élément extérieur aux chaînes qui est commun aux deux échantillons, c'est à dire les nanotubes.

Cette évolution de la susceptibilité du signal des translations pourrait s'expliquer par l'apparition d'un amortissement des modes acoustiques aux températures plus faibles que 200 K, amortissement causé par l'apparition d'une "friction" entre les fullerènes et le tube qui les entoure. L'introduction d'une friction entre les deux sous-réseaux des tubes et des chaînes introduirait un amortissement des phonons acoustiques, comme pour les phonons des composés d'inclusion incommensurables ou des quasi-cristaux [129–131, 190–193]. Dans un système incommensurable, le glissement de l'ensemble d'un sous-réseau par rapport à l'autre se fait à énergie nulle (la translation d'un sous-système par rapport à l'autre ne change pas l'énergie totale), mais ce glissement est amorti [190].

Le fait que cette friction apparaisse aux alentours de 200 K peut être dû à la fréquence des modes de respiration radiale (RBM) des tubes. En effet, ces modes ont une énergie d'environ 20 meV (elle dépend du diamètre du tube), ce qui correspond à une température d'environ 200 K. Une façon d'expliquer ce que nous observons serait donc de dire que la friction entre le tube et les chaînes est toujours présente, mais qu'elle est négligeable à haute température. L'abaissement de cette dernière rendrait la "rugosité" du potentiel d'interaction C_{60} -tube non négligeable. Une diminution du peuplement des modes RBM pourrait renforcer ce phénomène de friction, et pourrait aussi être liée au déclenchement de la mise en ordre orientationnelle : un renforcement de l'interaction tube- C_{60} résulterait en la définition d'orientations préférentielles autour desquelles les molécules tendraient à s'orienter en moyenne.

6.2.2.4.c Bilan

Nos mesures de la structure moyenne et de la dynamique de rotation des fullerènes apportent des éléments allant dans le sens d'une mise en ordre orientationnelle à basse température dans les peapods. La comparaison des dynamiques de translations dans les chaînes monomères et polymères indique qu'une friction entre les chaînes et les tubes apparaît (ou plutôt, devient non négligeable) en dessous de 200 K, friction qui cause l'amortissement des phonons acoustiques. Puisqu'il est aussi observé dans les chaînes polymérisées, l'amortissement des phonons n'est donc pas lié à la mise en ordre orientationnelle. Le fait que la mise en ordre et l'amortissement des phonons apparaissent à la température de 200 K suggère que les modes de déformation radiales des tubes jouent un rôle important dans l'évolution du système à basse température.

Nous proposons donc l'explication globale suivante :

- **$T > 200 \text{ K}$:**

Les molécules sont en rotation isotrope diffusive, et leurs orientations sont complètement décorréelées au sein de chaque chaîne. Les diamètres des tubes fluctuent fortement du fait des modes RBM, et ces fluctuations participent au désordre orientationnel des fullerènes.

- **$100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$:**

Un fort ralentissement des fluctuations des diamètres des *tubes* entraîne :

- Un effet de friction sur les modes acoustiques des chaînes de C_{60} .
- Une augmentation des corrélations entre les orientations des C_{60} . Cependant, la barrière d'activation est tellement faible ($\sim 95 \text{ K}$) que les réorientations ont lieu sur des temps plus courts que la période de libration, et les rotations gardent donc leur caractère diffusif. Le couplage rotation-translation entraîne la contraction du réseau 1D du fait de l'augmentation des corrélations orientationnelles.

- **$T < 100 \text{ K}$:**

La température d'activation des rotations étant de $\sim 95 \text{ K}$, les orientations sont gelées en une multitude d'orientations (mais tout de même avec une corrélation locale entre orientations), et par conséquent la contraction anormale s'arrête. La friction C_{60} -tube devient de plus en plus importante et les modes acoustiques sont sur-amortis.

De nouvelles investigations impliquant le développement de modèles théoriques sont maintenant à l'œuvre dans le but d'obtenir une compréhension globale des phénomènes observés à basse température. De plus, des mesures sur des monocristaux, ou du moins sur des phases tapis [194], seraient un apport important pour la compréhension fine du système à basse température, car de tels échantillons permettraient de mesurer directement les courbes de dispersion ainsi que la largeur des modes.

6.3 Résumé

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les diverses techniques expérimentales et numériques développées dans les chapitres précédents afin d'étudier le comportement des chaînes monomères et polymères de peapods C_{60} à basse température, des points de vues de la structure moyenne, de la dynamique de rotation, et de la dynamique de translation.

Le résultat de ces études est que :

- Lorsque la température est abaissée en dessous de 200 K :
 - Les phonons acoustiques sont amortis, dans les chaînes monomères et polymères.
 - Les chaînes de fullerènes se contractent.
- À partir de la température de 100 K :
 - La contraction "anormale" est terminée, et la distance inter- C_{60} a été réduite de 1%.
 - Les C_{60} sont maintenant animés de librations.
- Jusqu'à des températures aussi basses que 1.8 K, aucun ordre à 3D des chaînes ne s'installe.

Nous apportons de nouveaux éléments par rapport à ce qui était déjà connu sur cette transition [45, 46] : nos résultats semblent indiquer la présence d'une mise en ordre orientationnelle dans les chaînes de C_{60} , mise en ordre qui est déclenchée autour de 200 K par une interaction non négligeable entre les tubes et les chaînes de C_{60} .

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons étudié la structure et de la dynamique de chaînes unidimensionnelles de fullerènes C_{60} telles qu'on les trouve dans les peapods.

Cette étude requerrait l'utilisation d'échantillons de "qualité neutrons" (sans impuretés hydrogénées). Nous avons ainsi synthétisé une grande quantité d'échantillons de bonne qualité, dont une portion a été polymérisée. L'originalité de ces travaux repose en partie sur l'étude comparative des deux systèmes monomères et polymères, qui nous a permis de mieux comprendre la physique en jeu dans les deux systèmes.

En nous appuyant sur les travaux antérieurs sur la caractérisation structurale et vibrationnelle des fullerènes, des nanotubes et des peapods, nous avons pu adapter et développer des outils pour l'étude spécifique des seules chaînes de C_{60} . La diffraction est utilisée pour analyser la structure moyenne des fullerènes : distance inter- C_{60} , fluctuations thermiques et éventualité de corrélations des chaînes à trois dimensions. La diffusion inélastique des neutrons nous permet d'étudier la dynamique de rotation des molécules, leur dynamique de translation, ainsi que l'éventualité d'un mouvement de translation diffusif jusqu'à des temps aussi longs que la nanoseconde.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié le comportement des chaînes de C_{60} sur une très large gamme de températures, entre 1.8 K et 1 100 K. Trois gammes de températures peuvent être définies, dans lesquelles les comportements des chaînes de fullerènes sont différents : les basses températures ($\sim [0, 200]$ K), les températures intermédiaires ($\sim [200, 600]$ K), et les hautes températures ($\sim [600, 1 100]$ K).

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

- Dans la gamme des températures intermédiaires, les chaînes de fullerènes ont un comportement cristallin et harmonique. Ce comportement est caractérisé par la présence d'une diffusion élastique et par la non évolution en température de la susceptibilité du signal provenant des translations des fullerènes. Grâce à la simplicité du modèle cristallin harmonique, nous avons pu développer, de manière analytique, un formalisme complet permettant de décrire les données expérimentales. Le caractère cristallin des chaînes provient de leur extension finie. La comparaison des données des monomères et de celles des polymères permet d'extraire la vitesse du son dans les chaînes monomères. La vitesse du son que nous déduisons s'avère être environ 7% plus grande que dans le C_{60} bulk (selon la direction $\langle 110 \rangle$), ce qui est cohérent avec la distance inter- C_{60} plus courte dans les peapods que dans le bulk.
- Dans la gamme des hautes températures, en adaptant le modèle statistique de Takahasi-Gúrsey à nos simulations de diffraction, nous avons montré que les chaînes subissent une fusion progressive due à la perte progressive des corrélations. Cette fusion ne s'accompagne pas d'une fragmentation des chaînes à cause du grand taux de remplissage des peapods

(estimé à 97 %). Ce qui est observé par diffraction des rayons X dans les évolutions structurales s'observe aussi par DIN dans les évolutions de la dynamique : à haute température, l'intensité élastique est nulle, ce qui traduit la disparition des corrélations aux temps longs et donc le caractère liquide des chaînes.

- Dans la gamme des basses températures enfin, nous observons une mise en ordre orientationnelle des fullerènes entre 200 K et 100 K, ainsi que l'apparition d'une friction entre chaînes et tubes. Cette mise en ordre s'accompagne d'une contraction du réseau du fait du couplage rotation-translation. La friction chaînes-tubes apparaît dans les deux échantillons des peapods monomères et des peapods polymérisés, et elle s'observe par l'amortissement des phonons acoustiques. Ce phénomène est analogue à l'amortissement des phasons dans les systèmes incommensurables. Enfin, aucune corrélation à trois dimensions des chaînes n'est observée, contrairement à plusieurs prédictions théoriques.

Si nous pensons avoir acquis une bien meilleure compréhension de la structure et de la dynamique des peapods sur cette large gamme en températures au cours de ce travail de thèse, des questions restent cependant ouvertes, et de nouvelles ont été soulevées par nos expériences :

Nous avons observé un phénomène irréversible (autour de 700 K) lors du premier chauffage de nos échantillons, chauffage qui semble libérer une "pression" qui aurait été présente suite à leur synthèse. Cela pourrait peut-être être expliqué par la libération des C_{60} bloqués sur les défauts. Des mesures de RMN après un passage à haute température seraient nécessaire pour s'en assurer, de même que d'autres mesures de diffraction dans lesquelles nous ferions différents cycles en température, afin de trouver la température à partir de laquelle l'évolution observée est irréversible.

Nous avons interprété certains de nos résultats expérimentaux par la mise en ordre orientationnelle des C_{60} à basse température et par un effet de friction qui ne devient sensible qu'à assez basse température. La description microscopique de la mise en ordre orientationnelle des C_{60} et des effets de friction reste néanmoins à réaliser. Nous espérons que nos résultats expérimentaux motiveront des travaux théoriques sur ces questions.

Il serait intéressant de pouvoir faire des mesures de diffraction et de DIN sur des échantillons de peapods faiblement remplis. Un faible taux de remplissage pourrait nous permettre d'observer expérimentalement (et pour la première fois) le phénomène de fragmentation des chaînes à haute température, ce qui se traduirait par une expansion thermique croissante avec la température. De plus, dans de tels échantillons, il serait peut-être possible d'observer une diffusion des molécules aux longs temps.

Enfin, nous mesurons une vitesse du son dans les chaînes qui est plus grande que dans le bulk, et nous mesurons une distance inter- C_{60} plus courte que dans le bulk. Cela signifie que le potentiel d'interaction inter- C_{60} est plus dur dans le cas des peapods que dans celui du bulk. L'origine microscopique de ce durcissement de potentiel reste à ce jour à déterminer.

Annexes

A

Calcul de l'intensité diffractée par une poudre de peapods

L'amplitude de diffusion du système s'écrit comme :

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_{t=1}^{N_t} \sum_{n=1}^{N_C} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_t} e^{iQ_z nL} [S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) e^{iQ_z T_t}]$$

où l'on rappelle que :

$$S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) = f(Q) 2\pi r_t L \sigma J_0(Q_\perp r_t) \text{sinc}\left(\frac{Q_z L}{2}\right) \quad \text{et} \quad S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) = 60f(Q) \text{sinc}(Q r_{C_{60}})$$

L'intensité diffractée par unité de longueur est définie par :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{1}{N_C L} |S(\mathbf{Q})|^2 = \frac{1}{N_C L} S(\mathbf{Q}) S^*(\mathbf{Q}) \quad (\text{A.1})$$

Notons $\mathbf{R}_{tt'} = \mathbf{R}_{t'} - \mathbf{R}_t$ et $\langle \dots \rangle_t$ la moyenne statistique sur les tubes dans une infinité de faisceaux parallèles existant dans l'échantillon. On peut alors écrire :

$$\begin{aligned} I_0(\mathbf{Q}) &\propto \frac{1}{N_C L} \sum_{n,m} e^{iQ_z(n-m)L} \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \\ &\quad \times \left[S_{\text{tube}}^2(\mathbf{Q}) + \tau^2 S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} + \tau S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) (e^{iQ_z T_t} + e^{-iQ_z T_{t'}}) \right] \\ &\propto \frac{1}{N_C L} \sum_{n,m} e^{iQ_z(n-m)L} \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \\ &\quad \times \left[S_{\text{tube}}^2(\mathbf{Q}) + \tau^2 S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \langle e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \rangle_{tt'} + \tau S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) (\langle e^{iQ_z T_t} \rangle_{tt'} + \langle e^{-iQ_z T_{t'}} \rangle_{tt'}) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Or

$$\begin{aligned} \sum_{n,m=0}^{N_C-1} e^{iQ_z nL} e^{-iQ_z mL} &= \frac{1 - e^{iQ_z L N_C}}{1 - e^{iQ_z L}} \frac{1 - e^{-iQ_z L N_C}}{1 - e^{-iQ_z L}} \\ &= \frac{\sin^2(Q_z L N_C / 2)}{\sin^2(Q_z L / 2)} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Lorsque $N_C \rightarrow \infty$, l'expression (A.3) tend vers un peigne de Dirac dont les valeurs non nulles sont prises aux zéros du dénominateur, c'est à dire lorsque $QL = 2p\pi$, $p \in \mathbb{Z}$:

$$\begin{aligned} \lim_{N_C \rightarrow \infty} \frac{1}{N_C L} \frac{\sin^2(Q_z L N_C / 2)}{\sin^2(Q_z L / 2)} &= \frac{2\pi}{L} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(Q_z L - 2p\pi) \\ &= \frac{2\pi}{L^2} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \end{aligned}$$

On écrit finalement l'intensité diffusée comme :

$$\begin{aligned} I_0(\mathbf{Q}) &\propto \frac{2\pi}{L^2} \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \\ &\times \left[[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q_z) + \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \tau^2 S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) e^{-\frac{Q_z^2}{2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

où nous avons dit que $\langle e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \rangle_{tt'} = e^{-\frac{Q_z^2}{2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}}$.

Nous devons maintenant moyenner l'expression (A.4) sur toutes les orientations possibles de \mathbf{Q} pour calculer l'intensité diffractée par une poudre.

$$\begin{aligned} I(Q) &\propto \frac{1}{4\pi Q^2} \iint d^2\mathbf{Q} I_0(\mathbf{Q}) \\ &\propto \frac{1}{2L^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} d\phi \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'} \cos\phi} \\ &\times \left[[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q_z) + \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \tau^2 S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) e^{-\frac{Q_z^2}{2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} \right] \\ &\propto \frac{1}{2L^2} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\theta d\theta \sum_{t,t'} J_0(Q_\perp R_{tt'}) \\ &\times \left[[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}(\mathbf{Q})]^2 \delta(Q_z) + \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \tau^2 S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) e^{-\frac{Q_z^2}{2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} \right] \end{aligned}$$

où $Q_\perp = Q \sin\theta$ et $Q_z = Q \cos\theta$. Remarquons maintenant que, pour une fonction $G(\mathbf{Q})$ quelconque :

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{p=-\infty \\ p \neq 0}}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} G(\mathbf{Q}) \delta\left(Q \cos\theta - \frac{2p\pi}{L}\right) \sin\theta d\theta &= \frac{1}{Q} \sum_{p \neq 0} \int_{-1}^1 dx G(\mathbf{Q}) \delta\left(x - \frac{2p\pi}{QL}\right) \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{p=1}^{[QL/2\pi]} \left[G\left(Q_z = \frac{2p\pi}{L}\right) + G\left(Q_z = -\frac{2p\pi}{L}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

où $[QL/2\pi]$ dénote la partie entière de $QL/2\pi$.

Finalement, on peut écrire l'intensité diffusée par un faisceau de peapods comme (2.9) :

$$I(Q) \propto \frac{f^2(Q)}{QL^2} \left[\left[2\pi L r_t \sigma J_0(Qr_t) + 60\tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}}) \right]^2 \sum_{t,t'} J_0(QR_{tt'}) \right. \\ \left. + 2 [60\tau \text{sinc}(Qr_{C_{60}})]^2 \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq 0}}^{[QL/2\pi]} \sum_{t,t'} J_0 \left(R_{tt'} \sqrt{Q^2 - \left(\frac{2p\pi}{L} \right)^2} \right) e^{-\frac{2p^2\pi^2}{L^2} \langle (T_t - T_{t'})^2 \rangle_{tt'}} \right]$$

la somme sur s étant une somme sur toutes les distances inter-tubes dans un faisceau.

B

Calcul de la diffusion diffuse due au désordre orientationnel des C₆₀

1. Peapods monomères

Nous allons calculer l'intensité diffusée par une poudre de peapods de longueur infinie, les chaînes de fullerènes étant cristallines et de période L . Mais, contrairement à l'annexe A, nous n'allons pas considérer les C₆₀ comme des sphères homogènes mais comme des molécules de 60 atomes de carbone, dont les orientations ne sont pas corrélées ni au sein d'un même tube ni d'un tube à l'autre.

$S_{C_{60}}(\mathbf{Q})$ est la transformée de Fourier des positions atomiques de la molécule de C₆₀, et dans la suite nous noterons $S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q})$ le facteur de forme d'un fullerène n dans le tube t .

En reprenant les notations de l'annexe A et ce qui nous a amené à l'équation (A.2), on trouve que l'intensité diffusée par un faisceau de peapods s'exprime comme :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{1}{NCL} \sum_{n,m} e^{iQ_z(n-m)L} \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \\ \times \left[S_{\text{tube}}^2(\mathbf{Q}) + \tau S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) e^{iQ_z T_t} + \tau S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) e^{-iQ_z T_{t'}} \right. \\ \left. + \tau^2 S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \right]$$

Considérons maintenant les valeurs moyennes sur les orientations et les positions des molécules, que l'on note $\langle \dots \rangle$. Puisqu'il y a un nombre infini de faisceaux, nous devons considérer toutes les orientations des C₆₀ ainsi que tous les décalages T_t . Dans ce cas :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{1}{NCL} \sum_{n,m} e^{iQ_z(n-m)L} \sum_{t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \\ \times \left[S_{\text{tube}}^2(\mathbf{Q}) + \tau \langle S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) \rangle S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) \langle e^{iQ_z T_t} \rangle + \tau \langle S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) \rangle S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) \langle e^{-iQ_z T_{t'}} \rangle \right. \\ \left. + \tau^2 \langle S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) \rangle \langle e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \rangle \right]$$

Puisqu'il n'y a pas de corrélations entre orientations des molécules, le terme $\langle S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) \rangle$ vaut $\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle$ si $n = m$ et $t = t'$, et il vaut $\langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2$ sinon. On calculera ensuite ces valeurs moyennes suivant les cas qui nous intéressent : désordre orientationnel complet, autour d'un axe, entre n orientations, etc...

Passons à la limite $N_C \rightarrow \infty$, notons N_t le nombre de tubes dans un faisceau, on trouve alors pour l'intensité diffusée (cf. annexe A) :

$$I_0(\mathbf{Q})I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{2\pi}{L^2} \sum_{p,t,t'} e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \times \left[S_{\text{tube}}^2(\mathbf{Q}) + \tau \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) \langle e^{iQ_z T_t} \rangle \right. \\ \left. + \tau \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) \langle e^{-iQ_z T_{t'}} \rangle + \tau^2 \langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle \langle e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \rangle \right] \\ + \frac{N_t \tau^2}{L} \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right)$$

Remarquons maintenant que si Q_z est égal à un multiple entier non nul de $2\pi/L$, alors $\langle e^{iQ_z T_t} \rangle = \text{sinc}\left(\frac{Q_z L}{2}\right) = 0$. De plus, pour $t \neq t'$, $\langle e^{iQ_z(T_t - T_{t'})} \rangle = \text{sinc}^2\left(\frac{Q_z L}{2}\right) = 0$. On en déduit :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{2\pi}{L^2} \left[\sum_{t,t'} \left[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle \right]^2 \delta(Q_z) e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} + \tau^2 N_t \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \sum_{p \neq 0} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \right] \\ + \frac{N_t \tau^2}{L} \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right)$$

Nous retrouvons l'expression (A.4) additionnée du terme de diffusion diffuse orientationnelle, $I_0^{DD}(\mathbf{Q})$, qui vaut :

$$I_0^{DD}(\mathbf{Q}) = \frac{N_t \tau^2}{L} \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right)$$

et dont la moyenne sur poudre sera :

$$I^{DD}(Q) = \frac{1}{4\pi Q^2} \frac{N_t \tau^2}{L} \iint d^2\mathbf{Q} \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right) \quad (\text{B.1})$$

2. Peapods polymères

Dans le cas de peapods polymères, les orientations moyennes des fullerènes sont les mêmes au sein d'un même tube t . Par conséquent, le terme $\langle S_{C_{60}}^{n,t}(\mathbf{Q}) S_{C_{60}}^{m,t'}(\mathbf{Q}) \rangle$ vaut $\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle$ si $t = t'$, et il vaut $\langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2$ sinon.

On a alors :

$$I_0(\mathbf{Q}) \propto \frac{2\pi}{L^2} \left[\sum_{t,t'} \left[S_{\text{tube}}(\mathbf{Q}) + \tau \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle \right]^2 \delta(Q_z) e^{i\mathbf{Q}_\perp \cdot \mathbf{R}_{tt'}} + \tau^2 N_t \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \sum_{p \neq 0} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \right] \\ + \frac{2\pi N_t \tau^2}{L^2} \sum_{p \neq 0} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right)$$

où le terme de diffusion diffuse orientationnelle vaut maintenant :

$$I_0^{DD}(\mathbf{Q}) = \frac{2\pi N_t \tau^2}{L^2} \sum_{p \neq 0} \delta\left(Q_z - \frac{2p\pi}{L}\right) \left(\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 \right)$$

À la différence des peapods monomères, la diffusion est maintenant localisée dans des plans $Q_z = 2p\pi/L$ du fait des corrélations orientationnelles le long des chaînes. L'intégration sur poudre donne alors (on note $[\cdot \cdot \cdot]$ la fonction partie entière) :

$$I^{DD}(Q) = \frac{N_t \tau^2}{2QL^2} \sum_{\substack{p=-[\frac{QL}{2\pi}] \\ p \neq 0}}^{[\frac{QL}{2\pi}]} \int d\phi \left(\langle S_{C_{60}}^2(Q_z = 2p\pi/L) \rangle - \langle S_{C_{60}}(Q_z = 2p\pi/L) \rangle^2 \right) \quad (\text{B.2})$$

3. Exemple

Considérons le cas d'un désordre orientationnel complet en rotation autour de l'axe 2 des molécules. Dans ce cas :

$$\langle S_{C_{60}}^2(\mathbf{Q}) \rangle - \langle S_{C_{60}}(\mathbf{Q}) \rangle^2 = 60 + 2 \sum_{\substack{j>k \\ =1}}^{60} J_0(Q_\perp r_{jk}) \cos(Q_z z_{jk}) - \left(\sum_{j=1}^{60} J_0(Q_\perp r_j) \cos(Q_z z_j) \right)^2$$

où Q_\perp et Q_z sont les composantes orthogonales et parallèles à l'axe du faisceau, r_j est la distance de la position de l'atome j au centre de la molécule dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube, r_{jk} est la distance dans ce plan entre deux atomes j et k , et $z_{jk} = z_j - z_k$.

En insérant cette expression dans les équations (B.2) et (B.1), on obtient la diffusion diffuse représentée sur la Fig. B.1 :

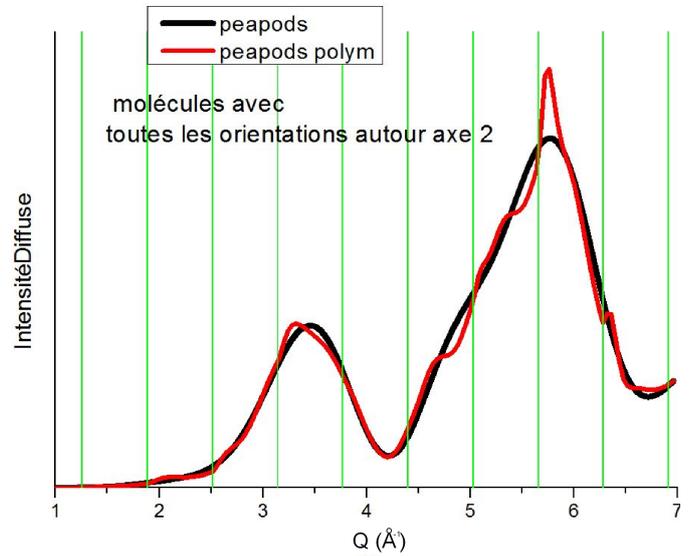


Fig. B.1 – Calcul de l'intensité diffuse orientationnelle dans le cas des peapods monomères et polymères, dans l'hypothèse d'un désordre orientationnel complet autour de l'axe 2. Les lignes vertes verticales correspondent aux multiples entières de $2\pi/L$.

La diffusion diffuse pour les peapods polymérisés "oscille" entre les positions $p2\pi/L$ car elle est nulle le long de l'axe Q_z pour un désordre orientationnel autour de cet axe.

Nous venons de montrer ici que la diffusion diffuse doit être similaire dans les peapods monomères et les peapods polymères.

C

Calcul du facteur de structure dynamique : chaîne harmonique infinie

Reprenons à l'équation (4.23), sans la somme sur les branches de phonons i puisque nous nous intéressons aux seuls phonons acoustiques de la chaîne 1D :

$$F_Q(\mathbf{R}, t) = \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\{\mathbf{k}_p\}}^{\text{ZB}} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_p})^2}{\omega_{\mathbf{k}_p}} \times \left[(n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) e^{i(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} + \omega_{\mathbf{k}_p} t)} + n(\omega_{\mathbf{k}_p}) e^{i(-\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} - \omega_{\mathbf{k}_p} t)} - (2n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) \right]$$

Dans le cadre des hypothèses faites au § 4.2.3.3.a et dans le cas où $N/r \rightarrow \infty$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} F_Q(\mathbf{R}, t) &= \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\{\mathbf{k}_p\}, p=1}^{p=N/r} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_p})^2}{\omega_{\mathbf{k}_p}} \times \left[(n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) e^{i(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} + \omega_{\mathbf{k}_p} t)} + n(\omega_{\mathbf{k}_p}) e^{i(-\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} - \omega_{\mathbf{k}_p} t)} - (2n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mN} \sum_{\{\mathbf{k}_p\} \in [-\frac{\pi}{L}, \frac{\pi}{L}[} \frac{Q^2}{\omega_{\mathbf{k}_p}} \times \left[(n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) e^{i(\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} + \omega_{\mathbf{k}_p} t)} + n(\omega_{\mathbf{k}_p}) e^{i(-\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R} - \omega_{\mathbf{k}_p} t)} - (2n(\omega_{\mathbf{k}_p}) + 1) \right] \\ &\simeq \frac{\hbar}{2rm} \frac{r}{N} \frac{1}{2} \sum_{\{\omega_{\mathbf{k}_p}\} \in [0, \frac{\pi c}{L}[} \frac{Q^2}{\omega_{\mathbf{k}_p}} \left[\frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} e^{i\omega_{\mathbf{k}_p}(R/c+t)} + \frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}_p}(R/c+t)} - 2 \frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} \right] \\ &\quad + \frac{\hbar}{2rm} \frac{r}{N} \frac{1}{2} \sum_{\{\omega_{\mathbf{k}_p}\} \in [0, \frac{\pi c}{L}[} \frac{Q^2}{\omega_{\mathbf{k}_p}} \left[\frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} e^{i\omega_{\mathbf{k}_p}(R/c-t)} + \frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}_p}(R/c-t)} - 2 \frac{1}{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}_p}} \right] \end{aligned}$$

Les facteurs 1/2 devant les sommes en $\omega_{\mathbf{k}_p}$ apparaissent à la dernière égalité car l'intégrale sur les k est égale à celle sur les ω :

$$\sum_{\{\mathbf{k}_p\}}^{\text{ZB}} = \frac{N}{r} \frac{L}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{L}}^{\frac{\pi}{L}} dk = \frac{N}{r} \frac{L}{\pi c} \int_0^{\frac{\pi c}{L}} d\omega \quad (\text{C.1})$$

Annexe C. Calcul du facteur de structure dynamique : chaîne harmonique infinie

Nous devons à présent considérer deux cas pour $Q = Q_n + k$. D'abord, le cas $n \neq 0$:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{Q},n}(\mathbf{R}, t) &= \frac{Q_n^2}{4rm\beta} \frac{1}{\pi c/L} \int_0^{\pi c/L} d\omega \frac{-4}{\omega^2} \left[\sin^2 \left(\frac{\omega}{2c}(R+ct) \right) + \sin^2 \left(\frac{\omega}{2c}(R-ct) \right) \right] \\ &= -\frac{LQ_n^2}{rm\beta\pi c} \left[\frac{\omega x \text{Si}(\omega x) + \cos(\omega x) - 1}{2\omega} + \frac{\omega y \text{Si}(\omega y) + \cos(\omega y) - 1}{2\omega} \right]_{\omega=0}^{\omega=\pi c/L} \end{aligned}$$

avec $x = (R+ct)/c$ $y = (R-ct)/c$ et $\text{Si}(x)$ la fonction sinus intégral

$$F_{\mathbf{Q},n}(\mathbf{R}, t) = -\alpha_n \frac{L}{\pi^2} \left[g \left(\frac{\pi}{L}(R+ct) \right) + g \left(\frac{\pi}{L}(R-ct) \right) \right] \quad (\text{C.2})$$

$$\text{où } g(x) = x \text{Si}(x) + \cos(x) - 1 \quad \text{et} \quad \alpha_n = \frac{LQ_n^2}{2rmc^2\beta} = \frac{2n^2\pi^2 k_B T}{Lrmc^2}$$

Passons maintenant au cas $n = 0$:

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{Q},0}(\mathbf{R}, t) &= \frac{1}{4c^2rm\beta} \frac{1}{\pi c/L} \int_0^{\pi c/L} -4 \left[\sin^2 \left(\frac{\omega}{2c}(R+ct) \right) + \sin^2 \left(\frac{\omega}{2c}(R-ct) \right) \right] d\omega \\ &= -\frac{Lk_B T}{\pi rmc^3} \left[2\omega - \frac{\sin(\omega x)}{x} - \frac{\sin(\omega y)}{y} \right]_{\omega=0}^{\omega=\pi c/L} \quad \text{avec } x = (R+ct)/c \\ & \quad \text{et } y = (R-ct)/c \end{aligned}$$

$$F_{\mathbf{Q},0}(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_B T}{rmc^2} \left[2 - \text{sinc} \left(\frac{\pi}{L}(R+ct) \right) - \text{sinc} \left(\frac{\pi}{L}(R-ct) \right) \right] \quad (\text{C.3})$$

Avant de calculer les transformées de Fourier temporelle et spatiale de $F_{\mathbf{Q}}(\mathbf{R}, t)$, remarquons tout d'abord quelques propriétés de la fonction $g(x)$:

$$\begin{aligned} \text{Parité :} \quad & g(x) = g(-x) \\ \text{Asymptote à l'infini :} \quad & g(x) = \frac{\pi}{2}x + \mathcal{O}(x) \end{aligned}$$

Cela signifie que pour des valeurs de x suffisamment grandes (supérieures à quelques π), on aura :

$$g(x) \underset{\pm\infty}{\sim} \frac{\pi}{2}|x| + \mathcal{O}(x) \quad (\text{C.4})$$

Par conséquent, aux grands R , on aura :

$$n = 0 \quad F_{\mathbf{Q},0}(\mathbf{R}, t) = -\frac{2k_B T}{rmc^2} \quad (\text{C.5})$$

$$n \neq 0 \quad F_{\mathbf{Q},n}(\mathbf{R}, t) = -\frac{\alpha_n}{2} (|R+ct| + |R-ct|) \quad (\text{C.6})$$

Appliquons maintenant l'hypothèse 2., soit que $Q = Q_n + k$ avec $kL \ll 1$. Remarquons d'abord la propriété suivante :

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{-i(2n\pi/L+k)pL} = \sum_{p \in \mathbb{Z}} e^{-ikpL}$$

On en déduit pour $n \neq 0$:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{F_{\mathbf{Q},n}(\mathbf{R},t)} &\simeq \frac{2\pi N}{L} \frac{N}{r} \int_{-\infty}^{\infty} dR \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-ikR} e^{-i\omega t} e^{-\alpha_n \frac{L}{\pi^2} g\left(\frac{\pi}{L}(R+ct)\right)} e^{-\alpha_n \frac{L}{\pi^2} g\left(\frac{\pi}{L}(R-ct)\right)} \\ &\simeq \frac{2N\pi}{rL} \int_{-\infty}^{\infty} dR \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-ikR} e^{-i\omega t} e^{-\frac{\alpha_n}{2}(|R+ct|+|R-ct|)} \end{aligned}$$

Posons tour à tour les changements de variable suivants, que l'on utilise dans l'intégrale en t puis en R : $x = R + ct$ puis $y = R - ct = 2R - x$. On en déduit :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{F_{\mathbf{Q},n}(\mathbf{R},t)} &= \frac{2N\pi}{rL} \frac{1}{2c} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ik\frac{x+y}{2}} e^{-i\omega\frac{x-y}{2c}} e^{-\frac{\alpha_n}{2}(|x|+|y|)} \\ &= \frac{N\pi}{rLc} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\frac{x}{2}(k+\omega/c) - \frac{\alpha_n}{2}|x|} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-i\frac{y}{2}(k-\omega/c) - \frac{\alpha_n}{2}|y|} \\ (\text{car } k \pm \frac{\omega}{c} \ll 1) &= \frac{N\pi}{rLc} \frac{4\alpha_n}{\alpha_n^2 + (k + \frac{\omega}{c})^2} \frac{4\alpha_n}{\alpha_n^2 + (k - \frac{\omega}{c})^2} \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

On retrouve ici le résultat donné dans les références [5, 51, 163] pour une chaîne linéaire atomique : la densité d'état de phonons acoustiques 1D contribue au facteur de structure dynamique comme le produit de deux lorentziennes dont la largeur est régie par le paramètre α_n .

Dans le cas $n = 0$, on obtient un terme qui ne contribue qu'à $Q = \omega = 0$ et qu'on omettra donc par la suite :

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} e^{F_{\mathbf{Q},0}(\mathbf{R},t)} = \frac{N\pi}{rL} e^{-2k_B T/rmc^2} \delta(Q) \delta(\omega) \quad (\text{C.8})$$

Expression de $S(\mathbf{Q}, \omega)$ pour \mathbf{Q} parallèle à une chaîne 1D de motifs monoatomiques

On ne s'intéresse maintenant qu'aux ordres $n > 0$. En utilisant les expressions (C.7) et (4.22), on obtient (4.25) en remplaçant k par $Q - Q_n$:

$$\boxed{S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{N}{r^2} \frac{|F(\mathbf{Q})|^2}{Lc\hbar} \frac{8\alpha_n^2}{\left(\alpha_n^2 + (Q - Q_n + \frac{\omega}{c})^2\right) \left(\alpha_n^2 + (Q - Q_n - \frac{\omega}{c})^2\right)}$$

où $\alpha_n = \frac{2n^2\pi^2 k_B T}{Lrmc^2}$ et $|F(\mathbf{Q})|^2 = \sum_{ij} e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_i)} = r^2 \text{sinc}^2(QrC_{60})$

où $F(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme de la molécule vibrante (la somme sur i, j est une somme sur les atomes de la molécule), *i.e.* celui d'un fullerène – et plus précisément, dans le cas de l'approximation homogène.

Expression de $S(\mathbf{Q}, \omega)$ pour un papier parfaitement 2D de peapods C_{60}

Plaçons nous maintenant dans le cas d'une diffusion par des chaînes 1D orientées de manière isotrope dans un plan ($x0y$ pour fixer les idées), avec un \mathbf{Q} parallèle à ce plan. Appelons θ l'angle entre \mathbf{Q} (placé selon l'axe $(0x)$) et l'axe d'un faisceau de tubes, on a alors :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{8N}{Lc\hbar} \int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta \frac{\text{sinc}^2(Qr_{C_{60}}) \alpha_n^2}{\left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\theta)| - Q_n + \frac{\omega}{c})^2\right) \left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\theta)| - Q_n - \frac{\omega}{c})^2\right)} \quad (C.9)$$

Il ne faut pas oublier de prendre la valeur absolue du cosinus, car le terme correspondant provient de la norme de Q , qui doit être positive.

Expression finale de $S(\mathbf{Q}, \omega)$ pour un papier de peapods C_{60} réel

Dans le cas d'un papier réel ayant une dispersion angulaire suivant la loi $p(\phi)$ centrée autour de $\phi = 0$ – en notant ϕ l'angle entre le plan principal $x0y$ et le plan considéré, on a alors :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{8N}{Lc\hbar} \int_{\theta=0}^{2\pi} d\theta \int_{\phi=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\phi \frac{\text{sinc}^2(Qr_{C_{60}}) \alpha_n^2 p(\phi) \cos(\phi)}{\left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\theta) \cos(\phi)| - Q_n + \frac{\omega}{c})^2\right) \left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\theta) \cos(\phi)| - Q_n - \frac{\omega}{c})^2\right)} \quad (C.10)$$

Cette expression est valable dans le cas d'un spectromètre trois-axes seulement, *i.e.* spectromètre où l'on peut choisir l'orientation de \mathbf{Q} pour qu'à chaque transfert d'énergie ω , \mathbf{Q} soit parallèle au plan principal de l'échantillon.

Cas d'un spectromètre temps de vol

Dans une expérience en temps de vol, le module du vecteur de diffusion $Q = |\mathbf{Q}|$, l'angle de diffusion 2θ ainsi que le transfert d'énergie $\hbar\omega$ sont liés par la relation suivante :

$$\begin{aligned} Q^2 &= k_i^2 + k_f^2 - 2|\mathbf{k}_i||\mathbf{k}_f| \cos(2\theta) \\ &= 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_i} \right)^2 \left(1 - \frac{\hbar\omega}{2E_i} - \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_i}} \cos(2\theta) \right) \end{aligned} \quad (C.11)$$

Cela signifie que lorsque l'on regarde la diffusion à Q_n constant, il n'y a qu'à l'élastique que \mathbf{Q}_n est parallèle au plan de l'échantillon. Pour toute autre valeur de ω , ce n'est pas le cas. Il faut donc retrouver la projection de \mathbf{Q} dans le plan de l'échantillon pour tous les couples $(|\mathbf{Q}|, \omega)$.

Nous ne considérons que la diffusion dans le plan équatorial, comme représenté sur la figure C.1(a). Dans ce cas, on rappelle que lors de nos expériences, on a incliné le plan des tubes d'un angle $\theta_B^0 = \text{asin}\left(\frac{\lambda_i Q_n}{4\pi}\right)$ par rapport à la normale au flux incident (cas parallèle), qui est l'angle de Bragg (donc à $\omega = 0$) qui correspond à la diffusion à $Q_n = \frac{2n\pi}{L}$. On voit bien ici que pour un Q donné, on va voir dans l'inélastique des angles de diffusion différents – la composante de \mathbf{Q} parallèle à l'échantillon dépend donc du vecteur de diffusion final \mathbf{k}_f du neutron.

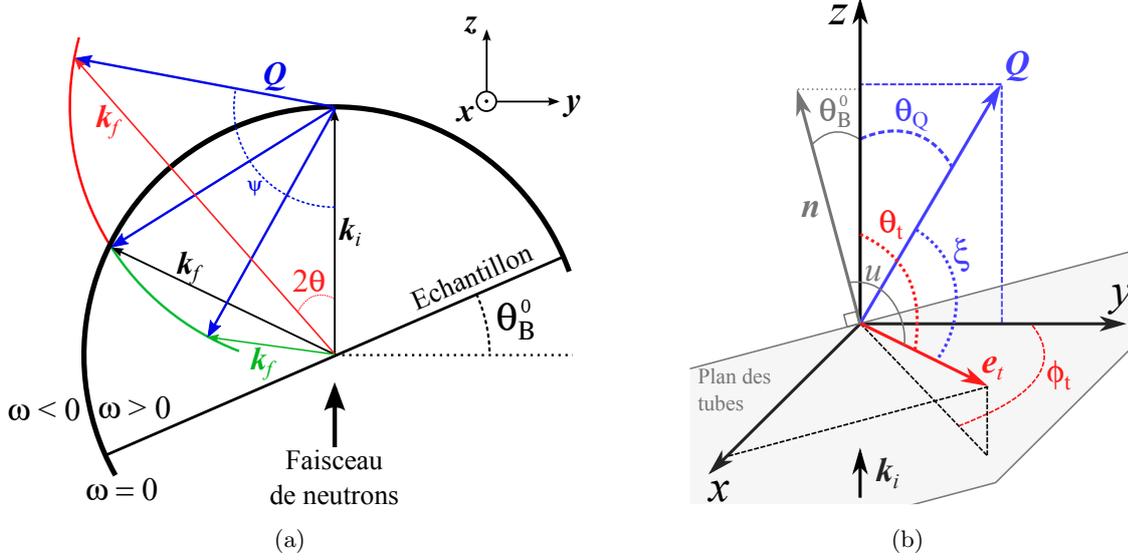


Fig. C.1 – (a) Représentation de l'expérience en temps de vol à Q constant – (b) Visualisation des différents angles entrant en jeu.

Appelons ψ l'angle entre \mathbf{Q} et \mathbf{k}_i dans le triangle formé par ces trois vecteurs. Ces quantités sont reliées par le théorème d'Al-Kashi :

$$k_f^2 = k_i^2 + Q^2 - 2k_i Q \cos(\psi) \quad \text{avec :} \quad \cos(\psi) = \frac{Q\lambda_i}{4\pi} + \frac{\pi\hbar\omega}{Q\lambda_i E_i} \quad (\text{C.12})$$

Soit ξ l'angle entre \mathbf{Q} et le vecteur directeur \mathbf{e}_t d'un tube dans le plan de l'échantillon comme représenté sur la figure C.1(b). L'angle θ_Q vérifie $\theta_Q = \pi - \psi$, \mathbf{n} est la normale au plan des tubes, elle appartient au plan $(z0y)$ et fait un angle θ_B^0 avec $(0z)$. La relation du triangle sphérique donne :

$$\begin{aligned} \cos(\xi) &= \cos(\theta_Q) \cos(\theta_t) + \sin(\theta_Q) \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \\ &= -\cos(\psi) \cos(\theta_t) + \sin(\psi) \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Soit u l'angle entre \mathbf{n} et \mathbf{e}_t , on a de plus la relation suivante :

$$\cos(u) = \cos(\theta_B^0) \cos(\theta_t) + \sin(\theta_B^0) \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \quad (\text{C.14})$$

Par conséquent, dans le cas d'une distribution angulaire d'orientation des tubes $p(u)$ centrée autour de $u = \pi/2$ (cf. § 2.3.2), on obtient l'expression générale :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{8N}{Lc\hbar} \int_{\theta_t=0}^{\pi} \int_{\phi_t=0}^{2\pi} \frac{p(u) \alpha_n^2 \text{sinc}^2(Qr_{C60}) \sin(\theta_t) d\theta_t d\phi_t}{\left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\xi)| - Q_n + \frac{\omega}{c})^2\right) \left(\alpha_n^2 + (Q|\cos(\xi)| - Q_n - \frac{\omega}{c})^2\right)}$$

$$\text{avec :} \quad \cos(\xi) = -\cos(\theta_t) \left(\frac{Q\lambda_i}{4\pi} + \frac{\pi\hbar\omega}{Q\lambda_i E_i} \right) + \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \sqrt{1 - \left(\frac{Q\lambda_i}{4\pi} + \frac{\pi\hbar\omega}{Q\lambda_i E_i} \right)^2}$$

$$\text{et :} \quad \cos(u) = \cos(\theta_t) \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_i Q_n}{4\pi} \right)^2} + \sin(\theta_t) \cos(\phi_t) \left(\frac{\lambda_i Q_n}{4\pi} \right)$$

(C.15)

Cette expression est asymétrique en ω du fait de l'expression de $\cos(\xi)$.

D

Simplification de la fonction de partition du fluide de Takahasi-Gürsey

Démonstration de la simplification de la fonction de partition de configuration (5.4) en (5.5).

Considérons $I_2 = \int_0^{L_0} dz_2 \int_0^{L_0} dz_1 f(z_1, z_2, \dots, z_N)$, on a alors :

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^{L_0} dz_2 \int_0^{z_2} dz_1 f + \int_0^{L_0} dz_2 \int_{z_2}^{L_0} dz_1 f \\ &= \int_0^{L_0} dz_2 \int_0^{z_2} dz_1 f + \int_0^{L_0} dx'_1 \int_0^{x'_1} dx'_2 f \quad \text{avec le chgmt. de var. } x'_1 = L_0 - z_2 \text{ et } x'_2 = L_0 - z_1 \\ &= 2 \int_0^{L_0} dz_2 \int_0^{z_2} dz_1 f \end{aligned}$$

Montrons alors par récurrence que $I_N = N! \int_0^{L_0} dz_N \dots \int_0^{z_2} dz_1 f$. Supposons cette propriété vraie jusqu'à $N - 1$, alors :

$$\begin{aligned} I_N &= \int_0^{L_0} dz_N I_{N-1} = (N-1)! \int_0^{L_0} dz_N \int_0^{L_0} dz_{N-1} \dots \int_0^{z_2} dz_1 f \\ &= (N-1)! \int_0^{L_0} dz_N \int_0^{z_N} dz_{N-1} \dots \int_0^{z_2} dz_1 f + (N-1)! \int_0^{L_0} dz_N \int_{z_N}^{L_0} dz_{N-1} \int_0^{z_{N-1}} dz_{N-2} \dots \int_0^{z_2} dz_1 f \\ &= (N-1)! \int_0^{L_0} dz_N \int_0^{z_N} dz_{N-1} \dots \int_0^{z_2} dz_1 f + (N-1)! \int_0^{L_0} dz_{N-1} \int_0^{z_{N-1}} dz_N \int_0^{z_{N-1}} dz_{N-2} \dots \int_0^{z_2} dz_1 f \end{aligned}$$

par analogie avec la réduction de I_2 . Le processus continue de proche en proche jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bornes supérieures identiques, ce qui laisse N termes identiques. Puisque cette propriété est vraie pour $N = 2$ et pour tout N plus grand que 2, on montre ainsi par récurrence que :

$$I_N = N! \int_0^{L_0} dz_N \dots \int_0^{z_2} dz_1 f$$

Bibliographie

- [1] L. van Hove, “Sur l’intégrale de configuration pour les systèmes de particules à une dimension”, *Physica* **16** (1950), 137–143 (*cf.* pp. 13, 14, 56)
- [2] E. Lieb & D. Mattis, *Mathematical physics in one dimension : exactly soluble models of interacting particles*, Academic Press, New York, 1966 (*cf.* pp. 13, 96, 114).
- [3] J. Bernasconi & T. Schneider, *Physics in one Dimension*, Berlin etc., 1981 (*cf.* p. 13).
- [4] J. M. Hastings, J. P. Pouget, G. Shirane, A. J. Heeger, N. D. Miro & A. G. MacDiarmid, “One-Dimensional Phonons and ”Phase-Ordering” Phase Transition in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977), 1484 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [5] V. J. Emery & J. D. Axe, “One-Dimensional Fluctuations and the Chain-Ordering Transformation in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978), 1507–1511 (*cf.* pp. 13, 15, 59, 88, 99, 112, 164)
- [6] I. Heilmann, J. Hastings, G. Shirane, A. J. Heeger & A. MacDiarmid, “Energy gap in the phonon dispersion of the linear mercury chains in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Sol. State Comm.* **29** (1978), 469–471 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [7] I. Heilmann, J. Axe, J. Hastings, G. Shirane, A. Heeger & A. MacDiarmid, “Neutron investigation of the dynamical properties of the mercury-chain compound $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **20** (1979), 751–762 (*cf.* pp. 13, 15, 88, 89, 100)
- [8] R. Spal, C. E. Chen, T. Egami, P. J. Nigrey & A. J. Heeger, “X-ray scattering study of one-dimensional lattice dynamics in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **21** (1980), 3110 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [9] J. Axe, “Fluctuations and freezing in a one-dimensional liquid : $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, in: *Strongly-Fluctuating Condensed-Matter Systems*, 1979 (*cf.* pp. 13, 15, 88, 89).
- [10] J. Axe & P. Bak, “Long-wavelength excitations in incommensurate intergrowth compounds with application to $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **26** (1982), 4963 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [11] J. Axe, D. McWhan & P. Nigrey, “Neutron scattering study of hydrostatic pressure effects in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **27** (1983), 3845 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [12] Z. Tun, I. D. Brown, J. D. Axe & G. Shirane, “Development of long-range order in $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ and $\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ ”, *Phys. Rev. B* **35** (1987), 8587 (*cf.* pp. 13, 15, 88)
- [13] E. Rosshirt, F. Frey, H. Boysen & H. Jagodzinski, “Chain ordering in $\text{E}_2\text{PI}_{1.6}$ (5,10-diethylphenazinium iodide)”, *Acta Cryst. B* **41** (1985), 66–76 (*cf.* pp. 13, 121)
- [14] P. Albouy, J. Pouget & H. Strzelecka, “X-ray study of the order-disorder phase transition in the triiodide chain compound tetraphenyldithiapyranylidene iodide $[\text{DIPS}\Phi_4(\text{I}_3)_{0.76}]$ ”, *Phys. Rev. B* **35** (1987), 173–188 (*cf.* pp. 13, 112)
- [15] H. Grimm, H. Stiller, C. F. Majkrzak, A. Rupprecht & U. Dahlborg, “Observation of acoustic umklapp-phonons in water-stabilized DNA by neutron scattering”, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 1780–1783 (*cf.* p. 13)

- [16] H. Grimm & A. Rupprecht, “Statics and dynamics of oriented DNA as seen by neutrons”, *Physica B : Cond. Matt.* **174** (1991), 291–299 (*cf.* p. 13)
- [17] H. Grimm & A. Rupprecht, “Low frequency dynamics of DNA”, *Physica B : Cond. Matt.* **234** (1997), 183–187 (*cf.* p. 13)
- [18] L. van Eijck, F. Merzel, S. Rols, J. Ollivier, V. T. Forsyth & M. R. Johnson, “Direct Determination of the Base-Pair Force Constant of DNA from the Acoustic Phonon Dispersion of the Double Helix”, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011), 088102 (*cf.* pp. 13, 79)
- [19] R. Comès, M. Lambert, H. Launois & H. R. Zeller, “Evidence for a Peierls Distortion or a Kohn Anomaly in One-Dimensional Conductors of the Type $K_2Pt(CN)_4Br_{0.30} \cdot xH_2O$ ”, *Phys. Rev. B* **8** (1973), 571–575 (*cf.* p. 13)
- [20] J. Schlappa, K. Wohlfeld, K. Zhou, M. Mourigal, M. Haverkort, V. Strocov, L. Hozoi, C. Monney, S. Nishimoto, S. Singh, et al., “Spin-orbital separation in the quasi-one-dimensional Mott insulator Sr_2CuO_3 ”, *Nature* **485** (2012), 82–85 (*cf.* p. 13)
- [21] B. W. Smith & D. Luzzi, “Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes : a path to large scale synthesis”, *Chem. Phys. Lett.* **321** (2000), 169 (*cf.* p. 13)
- [22] B. Smith, M. Monthieux & D. Luzzi, “Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes”, *Nature* **396** (1998), 323–324 (*cf.* pp. 14, 18, 88)
- [23] M. Chorro, S. Rols, J. Cambedouzou, L. Alvarez, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Mezouar & H. Kataura, “Structural properties of carbon peapods under extreme conditions studied using in situ x-ray diffraction”, *Phys. Rev. B* **74** (2006), 205425 (*cf.* pp. 14, 33)
- [24] C. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zukalova & L. Kavan, “Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation”, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 125418 (*cf.* pp. 14, 38)
- [25] S. Rols, R. Papoular, V. Davydov, A. Rakhmanina, C. Autret & V. Agafonov, “Study of C_{60} Peapods After a High-Pressure–High-Temperature Treatment”, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **18** (2010), 412–416 (*cf.* p. 14)
- [26] S. Okada, S. Saito & A. Oshiyama, “Energetics and Electronic Structures of Encapsulated C_{60} in a Carbon Nanotube”, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001), 3835–3838 (*cf.* pp. 14, 24)
- [27] D. Hornbaker, S. Kahng, S. Misra, B. Smith, A. Johnson, E. Mele, D. Luzzi & A. Yazdani, “Mapping the one-dimensional electronic states of nanotube peapod structures”, *Science* **295** (2002), 828–831 (*cf.* p. 14)
- [28] A. Rochefort, “Electronic and transport properties of carbon nanotube peapods”, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 115401 (*cf.* p. 14)
- [29] M. Monthieux, “Filling single-walled carbon nanotubes”, *Carbon* **40** (2002), 1809 (*cf.* p. 14)
- [30] A. Khlobystov, D. Britz & G. Briggs, “Molecules in carbon nanotubes”, *Acc. Chem. Res* **38** (2005), 901 (*cf.* pp. 14, 24, 88)

- [31] C. Carraro, “Ordered phases of atoms adsorbed in nanotube arrays”, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 16351–16354 (*cf.* pp. 14, 15, 38, 44, 48, 88, 132)
- [32] M. M. Calbi, M. Cole, S. M. Gatica, M. Bojan & G. Stan, “Condensed phases of gases inside nanotube bundles”, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001), 857–865 (*cf.* pp. 14, 15, 48, 88, 132)
- [33] M. Hodak & L. A. Girifalco, “Quasi-one-dimensional system of molecules inside carbon nanotubes : Exact solution for the lattice gas model and its application to fullerene-filled nanotubes”, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 035407 (*cf.* pp. 14, 38, 88, 112, 113)
- [34] C. Carraro, “Existence and Nature of a Freezing Transition inside Three-Dimensional Arrays of Narrow Channels”, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 115702 (*cf.* pp. 14, 15, 38, 44, 48, 88, 132)
- [35] M. Hodak & L. Girifalco, “Cohesive properties of fullerene-filled nanotube ropes”, *Chem. Phys. Lett.* **363** (2002), 93–98 (*cf.* pp. 14, 88)
- [36] L. Girifalco & M. Hodak, “One-dimensional statistical mechanics models with application to peapods”, *Appl. Phys. A : Mat. Sci. & Proc.* **76** (2003), 487–498 (*cf.* pp. 14, 38, 44, 57, 88, 90, 112–114, 117–119)
- [37] Y. Maniwa, H. Kataura, K. Matsuda & Y. Okabe, “A one-dimensional Ising model for C₇₀ molecular ordering in C₇₀-peapods”, *New J. Phys.* **5** (2003), 127 (*cf.* p. 14)
- [38] M. M. Calbi, S. M. Gatica & M. W. Cole, “Statistical mechanics of interacting peapods”, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 205417 (*cf.* pp. 14, 38, 44, 48, 132)
- [39] K. H. Michel, B. Verberck & A. V. Nikolaev, “Nanotube field and one-dimensional fluctuations of C₆₀ molecules in carbon nanotubes”, *Eur. Phys. J. B* **48** (2005), 113–124 (*cf.* pp. 14, 24, 38, 44, 57, 59, 88, 132, 133, 145)
- [40] K. H. Michel, B. Verberck & A. V. Nikolaev, “Anisotropic Packing and One-Dimensional Fluctuations of C₆₀ Molecules in Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 185506 (*cf.* pp. 14, 38, 44, 57, 59, 88, 132, 145)
- [41] M. Hodak & L. A. Girifalco, “Systems of C₆₀ molecules inside (10,10) and (15,15) nanotube : A Monte Carlo study”, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 085405 (*cf.* pp. 14, 38, 88)
- [42] M. Yoon, S. Berber & D. Tománek, “Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods”, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 155406 (*cf.* p. 14)
- [43] B. Verberck, J. Cambedouzou, G. Vliegthart, G. Gompper & P. Launois, “A Monte Carlo study of C₇₀ molecular motion in C₇₀@SWCNT peapods”, *Carbon* **49** (2011), 2007–2041 (*cf.* pp. 14, 88)
- [44] K. Matsuda, Y. Maniwa & H. Kataura, “Highly rotational C₆₀ dynamics inside single-walled carbon nanotubes : NMR observations”, *Phys. Rev. B* **77** (2008), 075421 (*cf.* pp. 14, 15, 46, 77, 88, 133, 134, 137, 139, 140)
- [45] S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, H. Schober, V. Agafonov, P. Launois, V. Davydov, A. Rakhmanina, H. Kataura & J.-L. Sauvajol, “How Confinement Affects the Dynamics of C₆₀ in Carbon Nanopeapods”, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008), 065507 (*cf.* pp. 14, 15, 46, 64, 88, 133, 135, 137–140, 148)

- [46] E. Abou-Hamad, Y. Kim, T. Wågberg, D. Boesch, S. Aloni, A. Zettl, A. Rubio, D. E. Luzzi & C. Goze-Bac, “Molecular Dynamics and Phase Transition in One-Dimensional Crystal of C₆₀ Encapsulated Inside Single Wall Carbon Nanotubes”, *ACS Nano* **3** (2009), 3878–3883 (*cf.* pp. 14, 15, 46, 77, 88, 125, 133–135, 137, 139, 140, 144, 145, 148)
- [47] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, A. Ardavan & G. A. D. Briggs, “Observation of Ordered Phases of Fullerenes in Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 245507 (*cf.* pp. 14, 24, 88)
- [48] J. Cambedouzou, V. Pichot, S. Rols, P. Launois, P. Petit, R. Klement, H. Kataura & R. Almairac, “On the diffraction pattern of C₆₀ peapods”, *Eur. Phys. J. B* **42** (2004), 31–45 (*cf.* pp. 14, 31, 33, 38, 44, 45, 48, 88)
- [49] K. S. Troche, V. R. Coluci, S. F. Braga, D. D. Chinellato, F. Sato, S. B. Legoas, R. Rurali & D. S. Galvão, “Prediction of ordered phases of encapsulated C₆₀, C₇₀, and C₇₈ inside carbon nanotubes”, *Nano Lett.* **5** (2005), 349–355 (*cf.* pp. 14, 24, 88)
- [50] D. Baowan, N. Thamwattana & J. Hill, “Zigzag and spiral configurations for fullerenes in carbon nanotubes”, *J. Phys. A : Math. Theor.* **40** (2007), 7543–7556 (*cf.* pp. 14, 24, 88)
- [51] T. Yoshida, K. Shobu & H. Mori, “Dynamic Properties of One-Dimensional Harmonic Liquids : I. - Density Correlation and Transport Coefficients”, *Progr. Theor. Phys.* **66** (1981), 759–771 (*cf.* pp. 14, 56, 59, 88, 99, 164)
- [52] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki & Y. Achiba, “Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods”, *Appl. Phys. A : Mat. Sci. & Proc.* **74** (2002), 349–354 (*cf.* pp. 15, 32)
- [53] P. Launois, M. Chorro, B. Verberck, P.-A. Albouy, S. Rouzière, D. Colson, et al., “Transformation of C₇₀ peapods into double walled carbon nanotubes”, *Carbon* **48** (2010), 89 (*cf.* p. 15)
- [54] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, M. Melle-Franco & F. Zerbetto, “Electronic and mechanical coupling between guest and host in carbon peapods”, *Phys. Rev. B* **69** (2004), 35404 (*cf.* p. 15)
- [55] H. Kroto, J. Heath, S. O’Brien, R. Curl & R. Smalley, “C₆₀ : Buckminsterfullerene”, *Nature* **318** (1985), 162 (*cf.* pp. 18, 23, 65)
- [56] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354** (1991), 56 (*cf.* pp. 18, 22)
- [57] S. Iijima & T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature* **363** (1993), 603–605 (*cf.* p. 18)
- [58] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez & R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature* **363** (1993), 605–607 (*cf.* p. 18)
- [59] B. Smith, M. Monthieux & D. Luzzi, “Carbon nanotube encapsulated fullerenes : a unique class of hybrid materials”, *Chem. Phys. Lett.* **315** (1999), 31–36 (*cf.* pp. 18, 89, 107, 108)

- [60] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara & K. Suenaga, “High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes”, *Synth. Met.* **121** (2001), 11951196 (*cf.* pp. 18, 32)
- [61] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus & R. Saito, “Physics of carbon nanotubes”, *Carbon* **33** (1995), 883–891 (*cf.* pp. 19–21)
- [62] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche & J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes*, ed. by Springer, Lect. Notes Phys. 677, 2006 (*cf.* p. 19).
- [63] B. I. Dunlap, “Connecting carbon tubules”, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 1933–1936 (*cf.* p. 19)
- [64] A. Stone & D. Wales, “Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species”, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986), 501–503 (*cf.* p. 21)
- [65] A. Maiti, C. J. Brabec & J. Bernholc, “Kinetics of metal-catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **55** (1997), R6097–R6100 (*cf.* p. 21)
- [66] E. Hernández, V. Meunier, B. Smith, R. Rurali, H. Terrones, M. Nardelli, M. Terrones, D. Luzzi & J.-C. Charlier, “Fullerene Coalescence in Nanopeapods : A Path to Novel Tubular Carbon”, *Nano Lett.* **3** (2003), 1037 (*cf.* p. 21)
- [67] S. Han, M. Yoon, S. Berber, N. Park, E. Osawa, J. Ihm & D. Tománek, “Microscopic mechanism of fullerene fusion”, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 113402 (*cf.* p. 21)
- [68] F. Ding, Z. Xu, B. I. Yakobson, R. J. Young, I. A. Kinloch, S. Cui, L. Deng, P. Puech & M. Monthieux, “Formation mechanism of peapod-derived double-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **82** (2010), 041403 (*cf.* p. 21)
- [69] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley & S. G. Louie, “Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), 1878–1881 (*cf.* p. 21)
- [70] J. Cambedouzou, “Étude structurale et vibrationnelle de composés à base de nanotubes de carbone : nanotubes bi-feuillets, peapods et composés ternaires”, PhD thesis, Université Montpellier II, 2005 (*cf.* pp. 21, 38, 45).
- [71] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos & D. R. Huffman, “C₆₀ : a new form of carbon”, *Nature* **347** (1990), 354–358 (*cf.* p. 22)
- [72] C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee & J. Fischer, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature* **388** (1997), 756–757 (*cf.* p. 22)
- [73] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, J. B. Claridge & M. L. H. Green, “High-resolution electron microscopy studies of a microporous carbon produced by arc-evaporation”, *J. Chem. Soc.* **90** (1994), 2799–2802 (*cf.* p. 22)
- [74] E. G. Gamaly & T. W. Ebbesen, “Mechanism of carbon nanotube formation in the arc discharge”, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 2083–2089 (*cf.* p. 22)
- [75] P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D. Colbert, K. Smith & R. Smalley, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999), 91–97 (*cf.* p. 22)

- [76] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent & A. Rousset, “Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes”, *J. Mater. Chem.* **10** (2000), 249–252 (*cf.* p. 22)
- [77] M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, O. Beyssac, J.N. Rouzaud & C. Clinaud, “Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis : growth mechanisms and post-annealing effects”, *Diamond and related materials* **13** (2004), 1266–1269 (*cf.* p. 23)
- [78] J. Dijon, H. Okuno, M. Fayolle, T. Vo, J. Pontcharra, D. Acquaviva, D. Bouvet, A.M. Ionescu, C.S. Esconjauregui, B. Capraro, et al., “Ultra-high density carbon nanotubes on Al-Cu for advanced vias”, *Electron Devices Meeting (IEDM), IEEE International* (2010), 33–34 (*cf.* p. 23)
- [79] B.J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas & L.G. Bachas, “Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes”, *Science* **303** (2004), 62 (*cf.* p. 23)
- [80] J.G. Jason, H. Hou, Q. Li, M.J. Graham, A. Greiner, D.H. Reneker, F.W. Harris & S.Z.D. Cheng, “Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments : electrospun composite nanofiber sheets”, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004), 15754–15761 (*cf.* p. 23)
- [81] L. Huang, S.P. Lau, H.Y. Yang, E.S.P. Leong, S.F. Yu & S. Praver, “Stable superhydrophobic surface via carbon nanotubes coated with a ZnO thin film”, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 7746–7748 (*cf.* p. 23)
- [82] Z.-P. Yang, L. Ci, J.A. Bur, S.-Y. Lin & P.M. Ajayan, “Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made By a Low-Density Nanotube Array”, *Nano Lett.* **8** (2008), 446–451 (*cf.* p. 23)
- [83] B. Yurdumakan, N.R. Raravikar, P.M. Ajayan & A. Dhinojwala, “Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes”, *Chem. Comm.* (2005), 3799–3801 (*cf.* p. 23)
- [84] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert & R.E. Smalley, “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”, *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995), 49–54 (*cf.* p. 23)
- [85] T. Guo, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D. Tomanek, D.T. Colbert & R.E. Smalley, “Self-assembly of tubular fullerenes”, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 10694–10697 (*cf.* p. 23)
- [86] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, et al., “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science* **273** (1996), 483 (*cf.* pp. 23, 45)
- [87] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki & Y. Achiba, “Diameter control of single-walled carbon nanotubes”, *Carbon* **38** (2000), 1691–1697 (*cf.* p. 23)
- [88] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier & P. Poulin, “Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes”, *Science* **290** (2000), 1331–1334 (*cf.* p. 24)
- [89] S. Okada, M. Otani & A. Oshiyama, “Electron-state control of carbon nanotubes by space and encapsulated fullerenes”, *Phys. Rev. B* **67** (2003), 205411 (*cf.* p. 24)

- [90] P. Ajayan & S. Iijima, “Capillarity-induced filling of carbon nanotubes”, *Nature* **361** (1993), 333–334 (*cf.* p. 24)
- [91] P. Ajayan, T. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki & H. Hiura, “Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling”, *Nature* **362** (1993), 522–525 (*cf.* pp. 24, 27)
- [92] MER, www.mercorp.com/fullbro.pdf (*cf.* p. 25)
- [93] Meijo, www.meijo-nano.com/en/products/swnt/index.html (*cf.* p. 25)
- [94] H. Kataura, private communication (*cf.* pp. 27, 31)
- [95] M. Jishi, P. Zhou, A. Rao & P. Eklund, “Vibrational mode frequencies in C₇₀”, *Chem. Phys. Lett.* **206** (1993), 187–192 (*cf.* p. 32)
- [96] V. Schettino, M. Pagliai & G. Cardini, “The Infrared and Raman Spectra of Fullerene C₇₀. DFT calculations and correlation with C₆₀”, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002), 1815–1823 (*cf.* p. 32)
- [97] T. Pichler, H. Kuzmany, H. Kataura & Y. Achiba, “Metallic Polymers of C₆₀ Inside Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001), 267401 (*cf.* p. 33)
- [98] A. Trave, F. J. Ribeiro, S. G. Louie & M. L. Cohen, “Energetics and structural characterization of C₆₀ polymerization in BN and carbon nanopeapods”, *Phys. Rev. B* **70** (2004), 205418 (*cf.* p. 33)
- [99] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara & H. Kataura, “XRD and TEM study of high pressure treated single-walled carbon nanotubes and C₆₀-peapods”, *Carbon* **43** (2005), 37–45 (*cf.* p. 33)
- [100] M. Chorro, J. Cambedouzou, A. Iwasiewicz-Wabnig, L. Noé, S. Rols, M. Monthieux, B. Sundqvist & P. Launois, “Discriminated structural behaviour of C₆₀ and C₇₀ peapods under extreme conditions”, *Eur. Phys. Lett.* **79** (2007), 56003 (*cf.* pp. 33, 38, 51)
- [101] V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, V. M. Senyavin, R. Ceolin, H. Szwarc, H. Allouchi & V. Agafonov, “Spectroscopic study of pressure-polymerized phases of C₆₀”, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 11936 (*cf.* pp. 33, 34)
- [102] L. G. Khvostantsev, L. F. Vereshchagin & A. P. Novikov, “Device of toroid type for high pressure generation”, *High Temp.-High Press* **9** (1977), 637–639 (*cf.* p. 33)
- [103] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, S. Iijima, S. Suzuki, W. Kratschmer & Y. Achiba, “Fullerene-peapods : Synthesis, Structure and Raman Spectroscopy”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* (2001), 251–255 (*cf.* p. 38)
- [104] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito & A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes”, *Physics Reports* **409** (2005), 47 (*cf.* pp. 38, 64)
- [105] H. Chadli, A. Rahmani, K. Sbai & J.-L. Sauvajol, “Raman active modes in carbon peapods”, *Physica A : Stat. Mech. App.* **358** (2005), 226–236 (*cf.* p. 38)
- [106] H. Chadli, A. Rahmani, K. Sbai, P. Hermet, S. Rols & J.-L. Sauvajol, “Calculation of Raman-active modes in linear and zigzag phases of fullerene peapods”, *Phys. Rev. B* **74** (2006), 205412 (*cf.* p. 38)

- [107] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey & M. S. Strano, “Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution”, *Appl. Phys. A : Mat. Sci. & Proc.* **78** (2004), 1147–1155 (*cf.* p. 38)
- [108] V. Pichot, “Études structurales par diffusion des rayons X d’assemblées de nanotubes de carbone alignés. Relation avec les mécanismes de croissance et les propriétés physiques”, PhD thesis, Université Paris XI, 2005 (*cf.* pp. 38, 45).
- [109] M. Chorro, “Systèmes unidimensionnels de fullerènes C₆₀ et C₇₀ confinés dans les nanotubes de carbone : transformations structurales et dynamique”, PhD thesis, Université Paris XI, 2008 (*cf.* pp. 38, 45, 46).
- [110] M. Chorro, A. Delhey, L. Noé, M. Monthieux & P. Launois, “Orientation of C₇₀ molecules in peapods as a function of the nanotube diameter”, *Phys. Rev. B* **75** (2007), 035416 (*cf.* pp. 38, 46)
- [111] W. Zhou, K. I. Winey, J. E. Fischer, T. V. Sreekumar, S. Kumar & H. Kataura, “Out-of-plane mosaic of single-wall carbon nanotube films”, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004), 2172 (*cf.* pp. 38, 51)
- [112] R. Almairac, J. Cambedouzou, S. Rols & J.-L. Sauvajol, “Diffraction of oriented nanopeapods”, *Eur. Phys. J. B.* **49** (2006), 147–155 (*cf.* pp. 38, 51)
- [113] J. Cambedouzou & P. Launois, ”Chapitre 3 : La diffusion des rayons X pour l’étude structurale des nanotubes de carbone et de leurs composés d’insertion.”, pp. 81–116, In: *Rayons X et matière : RX 2009*, ed. by P. Goudeau & R. Guinebretière, Lavoisier, Paris, 2011 (*cf.* pp. 38, 51, 54)
- [114] N. Ashcroft & N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt Saunders, New York, 1976 (*cf.* pp. 39, 69, 91).
- [115] S. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press, Oxford, 1984 (*cf.* p. 39).
- [116] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover Publications, 1994 (*cf.* p. 39).
- [117] S. Ravy, Structure de la matière condensée, www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf/Cours2012.pdf (*cf.* p. 40)
- [118] DIFFABS, www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/DIFFABS/ (*cf.* p. 41)
- [119] ID11, www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID11/ (*cf.* p. 41)
- [120] D16, www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d16/ (*cf.* p. 41)
- [121] C. Le Bourlot, P. Landois, S. Djaziri, P. O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, B. Bacroix, D. Faurie, et al., “Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector”, *J. Appl. Cryst.* **45** (2011), 38–47 (*cf.* p. 43)
- [122] P. Landois, S. Rouzière, M. Pinault, D. Porterat, C. Mocuta, E. Elkaim, M. Mayne-L’Hermite & P. Launois, “Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes : First in situ and time-resolved X-ray diffraction analysis”, *Phys. Stat. Sol. B* **248** (2011), 2449–2453 (*cf.* p. 43)

- [123] S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret & J.-L. Sauvajol, “Diffraction by finite-size crystalline bundles of single wall nanotubes”, *Eur. Phys. J. B* **10** (1999), 263 (*cf.* pp. 44, 45)
- [124] R. Jones, “X-ray diffraction by randomly oriented line gratings”, *Acta Cryst.* **2** (1949), 252–257 (*cf.* p. 48)
- [125] R. Hosemann & S.N. Bagchi, “The interference theory of ideal paracrystals”, *Acta Cryst.* **5** (1952), 612–614 (*cf.* pp. 56, 59)
- [126] R. Hosemann & S. Bagchi, *Direct analysis of diffraction by matter*, North-Holland Pub. Co., 1962 (*cf.* pp. 56, 59).
- [127] J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G.S. Duesberg, S. Roth & J.-L. Sauvajol, “Raman Modes of Index-Identified Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005), 217401 (*cf.* p. 64)
- [128] M. de Boissieu, “Study of the structure and physical properties of quasicrystals using large scale facilities”, *C. R. Physique* **13** (2012), 207–217 (*cf.* p. 64)
- [129] J. Ollivier, J. Etrillard, B. Toudic, C. Ecolivet, P. Bourges & A.P. Levanyuk, “Direct Observation of a Phason Gap in an Incommensurate Molecular Compound”, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 3667–3670 (*cf.* pp. 64, 146)
- [130] B. Toudic, P. Garcia, C. Odin, P. Rabiller, C. Ecolivet, E. Collet, P. Bourges, G. McIntyre, M. Hollingsworth & T. Brezczewski, “Hidden degrees of freedom in aperiodic materials”, *Science* **319** (2008), 69–71 (*cf.* pp. 64, 146)
- [131] B. Toudic, R. Lefort, C. Ecolivet, L. Guérin, R. Currat, P. Bourges & T. Brezczewski, “Mixed Acoustic Phonons and Phase Modes in an Aperiodic Composite Crystal”, *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011), 205502 (*cf.* pp. 64, 146)
- [132] D. Neumann, J. Copley, R. Cappelletti, W. Kamitakahara, R. Lindstrom, K. Creegan, D. Cox, W. Romanow, N. Coustel, J. McCauley Jr, et al., “Coherent quasielastic neutron scattering study of the rotational dynamics of C₆₀ in the orientationally disordered phase”, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 3808–3811 (*cf.* pp. 64, 65, 67, 68, 139)
- [133] J. Copley, D. Neumann, R. Cappelletti & W. Kamitakahara, “Neutron scattering studies of C₆₀ and its compounds”, *J. Phys. Chem. Sol.* **53** (1992), 1353–1371 (*cf.* pp. 64, 65, 67, 68, 76, 134)
- [134] L. Pintschovius, “Neutron studies of vibrations in fullerenes”, *Rep. Prog. Phys.* **59** (1996), 473 (*cf.* pp. 64, 65)
- [135] A. J. Horsewill, K.S. Panesar, S. Rols, J. Ollivier, M.R. Johnson, M. Carravetta, et al., “Inelastic neutron scattering investigations of the quantum molecular dynamics of a H₂ molecule entrapped inside a fullerene cage”, *Phys. Rev. B* **85** (2012), 205440 (*cf.* p. 64)
- [136] C. Beduz, M. Carravetta, J. Chen, M. Concistrè, M. Denning, M. Frunzi, A. Horsewill, O. Johannessen, R. Lawler, X. Lei, et al., “Quantum rotation of ortho and para-water encapsulated in a fullerene cage”, *PNAS* **109** (2012), 12894–12898 (*cf.* p. 64)
- [137] J. Cambedouzou, S. Rols, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, H. Kataura & H. Schober, “Low-frequency excitations of C₆₀ chains inserted inside single-walled carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 041403 (*cf.* p. 64)

- [138] S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, V. Agafonov, A. Rakhmanina, V. Davydov, H. Schober & J.-L. Sauvajol, “Probing the dynamics of C₆₀ engaged inside single-walled carbon nanotubes by inelastic neutron scattering”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **16** :5 (2008), 463 (*cf.* p. 64)
- [139] P. Heiney, “Structure, dynamics and ordering transition of solid C₆₀”, *J. Phys. Chem. Sol.* **53** (1992), 1333–1352 (*cf.* pp. 65, 66, 132, 133, 141)
- [140] F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska & H. Kuzmany, “Glass transition in single-crystal C₆₀ studied by high-resolution dilatometry”, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992), 3774–3777 (*cf.* p. 65)
- [141] B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heimig, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober & H. Rietschel, “Neutron scattering study of intermolecular excitations in solid C₆₀ and C₇₀”, *Zeit. Phys. B Cond. Matt.* **90** (1993), 325–329 (*cf.* p. 65)
- [142] J.E. Fischer & P.A. Heiney, “Order and disorder in fullerene and fulleride solids”, *J. Phys. Chem. Sol.* **54** (1993), 1725 (*cf.* pp. 65, 125)
- [143] L. Pintschovius & S. Chaplot, “Neutron scattering study of the intermolecular vibrations in solid C₆₀”, *Zeit. Phys. B* **98** (1995), 527–540 (*cf.* p. 65)
- [144] P. Launois, S. Ravy & R. Moret, “Interactions and molecular orientations in solid C₆₀”, *Int. J. Mod. Phys. B* **13** (1999), 253–281 (*cf.* pp. 65, 66, 90, 124)
- [145] D. Lamoen & K.H. Michel, “Crystal field, orientational order, and lattice contraction in solid C₆₀”, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 1435 (*cf.* pp. 65, 66, 90, 124, 132, 133, 141)
- [146] P. Launois, S. Ravy & R. Moret, “Diffuse scattering and orientational correlations in solid C₆₀”, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 5414–5425 (*cf.* pp. 65, 67, 133)
- [147] L. Pintschovius, S.L. Chaplot, G. Roth & G. Heger, “Evidence for a Pronounced Local Orientational Order in the High Temperature Phase of C₆₀”, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 2843–2846 (*cf.* p. 65)
- [148] C. Bousige, S. Rols, J. Cambedouzou, B. Verberck, S. Pekker, E. Kováts, G. Durkó, I. Jalsovsky, E. Pellegrini & P. Launois, “Lattice dynamics of a rotor-stator molecular crystal : Fullerene-cubane C₆₀ · C₈H₈”, *Phys. Rev. B* **82** (2010), 195413 (*cf.* pp. 67, 71)
- [149] W. David, R. Ibberson, T. Dennis, J. Hare & K. Prassides, “Structural phase transitions in the fullerene C₆₀”, *Eur. Phys. Lett.* **18** (1992), 219 (*cf.* pp. 68, 132, 141)
- [150] G. Squires, *Thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978 (*cf.* pp. 69, 94, 96).
- [151] M. Bée, “La diffusion quasiélastique des neutrons ; introduction et principes généraux”, *J. Phys. IV France* **10** (2000), 1 (*cf.* p. 69)
- [152] H. Schober & S. Rols, “Les excitations dans la matière condensée : vibrations et phonons”, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10** (2010), 3–136 (*cf.* pp. 69, 72, 91, 94)
- [153] H. Schober, “Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique”, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10** (2010), 159–336 (*cf.* pp. 69, 70, 72, 92, 94, 96, 97)

- [154] J. Wuttke, M. Kiebel, E. Bartsch, F. Fujara, W. Petry & H. Sillescu, “Relaxation and phonons in viscous and glassy orthoterphenyl by neutron scattering”, *Zeit. Phys. B Cond. Matt.* **91** (1993), 357–365 (*cf.* p. 72)
- [155] H. Schober, A. Tölle, B. Renker, R. Heid & F. Gompf, “Microscopic dynamics of AC₆₀ compounds in the plastic, polymer, and dimer phases investigated by inelastic neutron scattering”, *Phys. Rev. B* **56** (1997), 5937–5950 (*cf.* p. 72)
- [156] J. Ollivier & J. Zanutti, “Diffusion inélastique de neutrons par temps de vol”, *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **10** (2010), 379–423 (*cf.* p. 73)
- [157] IN4, www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in4/ (*cf.* p. 73)
- [158] IN5, www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in5/ (*cf.* p. 74)
- [159] TOFTOF, www.frm2.tum.de/en/science/spectrometry/toftof/index.html (*cf.* p. 75)
- [160] IN11, www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in11/ (*cf.* p. 75)
- [161] F. Mezei, “The principles of neutron spin echo”, in: *Neutron spin echo*, Springer Berlin, 1980, pp. 1–26 (*cf.* p. 76).
- [162] S. Pouget, “La spectrométrie à écho de spins de neutrons”, *J. Phys. IV France* **10** (2000), 45 (*cf.* p. 76)
- [163] H. J. Mikeska, “Phonon peaks in the dynamic structure function of lattices without long range order”, *Sol. State Comm.* **13** (1973), 73–76 (*cf.* pp. 88, 99, 164)
- [164] B. Borah, H. Jobic & S. Yashonath, “Levitation effect in zeolites : Quasielastic neutron scattering and molecular dynamics study of pentane isomers in zeolite NaY”, *J. Chem. Phys.* **132** (2010), 144507 (*cf.* p. 89)
- [165] R. Lynden-Bell & K. Michel, “Translation-rotation coupling, phase transitions, and elastic phenomena in orientationally disordered crystals”, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994), 721 (*cf.* pp. 90, 141)
- [166] M. Sprik, A. Cheng & M.L. Klein, “Modeling the orientational ordering transition in solid fullerene (C₆₀)”, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 2027–2029 (*cf.* p. 90)
- [167] C.K. Mathews, S. Rajagopalan, K. V. G. Kutty, R. Asuvathraman, N. Sivaraman, T. G. Srinivasan & P.R. Vasudeva Rao, “Crystal structures and thermal expansion of fullerenes”, *Sol. State Comm.* **85** (1993), 377–379 (*cf.* p. 90)
- [168] R. Heid, “Intermolecular interaction and orientational ordering in solid C₆₀ : A parameter study”, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 15912–15922 (*cf.* p. 90)
- [169] V. I. Zubov, N. P. Tretiakov, J. N. Teixeira Rabelo & J. F. Sanchez Ortiz, “Calculations of the thermal expansion, cohesive energy and thermodynamic stability of a Van der Waals crystal-fullerene C₆₀”, *Phys. Lett. A* **194** (1994), 223–227 (*cf.* p. 90)
- [170] L. A. Girifalco, M. Hodak & R. S. Lee, “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential”, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 13104–13110 (*cf.* p. 90)
- [171] Z. Gamba, “Polarizability and intermolecular potential of C- {60}”, *Phys. Rev. B* **57** (1998), 1402 (*cf.* p. 90)

- [172] Y. Soifer, N. Kobelev & V. Levin, “Internal friction and elastic properties of the high pressure-induced phases of solid C₆₀”, *J. Al. Comp.* **310** (2000), 292–299 (*cf.* p. 104)
- [173] H. Jobic, K. Hahn, J. Karger, M. Bée, A. Tuel, M. Noack, I. Girmus & G. Kearley, “Unidirectional and single-file diffusion of molecules in one-dimensional channel systems. A quasi-elastic neutron scattering study”, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 5834–5841 (*cf.* p. 107)
- [174] H. Jobic & D. Theodorou, “Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulation as complementary techniques for studying diffusion in zeolites”, *Microporous and Mesoporous Materials* **102** (2007), 21–50 (*cf.* p. 107)
- [175] L. Tonks, “The complete equation of state of one, two and three-dimensional gases of hard elastic spheres”, *Phys. Rev.* **50** (1936), 955–963 (*cf.* pp. 114, 118)
- [176] H. von Takahasi, “Eine einfache Methode zur Behandlung der statistischen Mechanik eindimensionaler Substanzen”, *Proc. Phys.-Math. Soc. Jap.* **24** (1942), 60–62 (*cf.* pp. 114, 116)
- [177] F. Gürsey, “Classical statistical mechanics of a rectilinear assembly”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **46** (1950), 182–194 (*cf.* p. 114)
- [178] H. T. Davis, *Statistical mechanics of phases, interfaces and thin films*, Wiley-VCH, 1996 (*cf.* p. 114).
- [179] Y.-K. Kwon, S. Berber & D. Tománek, “Thermal Contraction of Carbon Fullerene and Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 015901 (*cf.* p. 125)
- [180] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija & S. M. Zahurak, “Molecular dynamics and the phase transition in solid C₆₀”, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1886–1889 (*cf.* p. 139)
- [181] K. Michel & J. Naudts, “Dynamics of translations and rotations in molecular crystals”, *J. Chem. Phys.* **68** (1978), 216 (*cf.* p. 141)
- [182] A. Callebaut & K. Michel, “Microscopic theory of orientational disorder and lattice instability in solid C₇₀”, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 15279–15290 (*cf.* p. 141)
- [183] M. Dove & R. Lynden-Bell, “A simulation study of the disordered phase of CBr₄. II. Collective properties and rotation-translation coupling”, *J. Phys. C : Sol. State Phys.* **19** (1986), 3343 (*cf.* p. 142)
- [184] M. Dove, “A simulation study of the disordered phase of CBr₄. I. Single-particle properties”, *J. Phys. C : Sol. State Phys.* **19** (1986), 3325 (*cf.* p. 142)
- [185] R. Lynden-Bell, M. Klein & I. McDonald, “Phonon-orientational coupling in sodium nitrite”, *Zeit. Phys. B Cond. Matt.* **54** (1984), 325–331 (*cf.* p. 142)
- [186] J. Rowe, J. Rush, N. Vagelatos, D. Price, D. Hinks & S. Susman, “Crystal dynamics of KCN and NaCN in the disordered cubic phase”, *J. Chem. Phys.* **62** (1975), 4551 (*cf.* p. 142)
- [187] J. M. Rowe, J. J. Rush, N. J. Chesser, K. H. Michel & J. Naudts, “Nature of the Phase Transition in KCN at 168 K”, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978), 455–458 (*cf.* p. 142)

- [188] J. M. Rowe, J. J. Rush, D. G. Hinks & S. Susman, “Neutron Scattering Study of the Dynamics of $(\text{KCN})_{0.5}(\text{KBr})_{0.5}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979), 1158–1161 (*cf.* p. 142)
- [189] H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai, et al., “Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures”, *Science* **303** (2004), 661–663 (*cf.* p. 142)
- [190] M. Quilichini & T. Janssen, “Phonon excitations in quasicrystals”, *Rev. Mod. Phys.* **69** (1997), 277–314 (*cf.* p. 146)
- [191] R. Currat, E. Kats & I. Luk’yanchuk, “Sound modes in composite incommensurate crystals”, *Eur. Phys. J. B* **26** (2002), 339–347 (*cf.* p. 146)
- [192] T. Janssen, O. Radulescu & A. Rubtsov, “Phasons, sliding modes and friction”, *Eur. Phys. J. B* **29** (2002), 85–95 (*cf.* p. 146)
- [193] O. Radulescu, T. Janssen & J. Etrillard, “Dynamics of modulated and composite aperiodic crystals”, *Eur. Phys. J. B* **29** (2002), 385–398 (*cf.* p. 146)
- [194] T. Vo, C. Poulain, J. Dijon, A. Fournier, N. Chevalier & D. Mariolle, “An experimental method to determine the resistance of a vertically aligned carbon nanotube forest in contact with a conductive layer”, *J. Appl. Phys.* **112** (2012), 044901–044901 (*cf.* p. 147)

Structure et dynamique de systèmes unidimensionnels modèles : les nano-peapods de carbone

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'étude sur une large gamme de températures d'un système unidimensionnel modèle, les nano-peapods de carbone. Ces composés sont constitués de fullerènes (C_{60} , dans notre cas) insérés dans des nanotubes de carbone monofeuillets. Les diamètres des fullerènes et des tubes étant concordant, les fullerènes s'arrangent selon un réseau 1D.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous décrivons la synthèse des peapods de carbone. Dans les deux chapitres suivants, nous décrivons les différents modèles et méthodes expérimentales qui nous permettent de déterminer l'évolution de la structure moyenne des chaînes de fullerènes, ainsi que la dynamique de rotation et de translation des molécules.

Dans les trois derniers chapitres, nous décrivons l'évolution de la structure et de la dynamique des chaînes sur trois gammes de températures, que nous appelons hautes (500–1100 K), basses (0–200 K), et intermédiaires (200–500 K). Les résultats expérimentaux concernant deux types d'échantillons, les peapods monomères et les peapods polymères (dans lesquels les degrés de liberté de rotation sont restreints) sont confrontés à des modèles analytiques. Nous mettons en évidence trois comportements différents des chaînes dans ces trois gammes de température.

Mots clefs :

Nanotubes, Fullerènes, Diffraction, Spectroscopie, Neutron, Modélisation, Systèmes unidimensionnels

Structure and dynamics of model one-dimensional systems : carbon nano-peapods

Abstract :

This work is dedicated to the study of the structural and dynamical behavior of a model one-dimensional system over a wide temperature range : carbon nano-peapods. This compound is constituted of fullerenes (C_{60} , in our case) inserted inside single-walled carbon nanotubes. The perfect match between the inner diameter of the tubes and the diameter of the fullerenes results in a chain organization of the C_{60} molecules.

The synthesis of these peapods is described in the first part of this manuscript. The two next chapters are aimed to the description of the different experimental and simulation methods that are used to monitor the structural and dynamical behavior of the C_{60} molecules.

In the three last chapters, we describe the behavior of the C_{60} molecules over three temperature ranges, labeled high (500–1100 K), low (0–200 K), and intermediary (200–500 K) ranges. By comparing experimental results to analytical models for both monomer and polymer peapods (the rotational degree of freedom being hindered in the latter), we highlight three different behaviors of the molecules in these three ranges.

Keywords :

Nanotubes, Fullerenes, Diffraction, Spectroscopy, Neutron, Modeling, One-dimensional systems