

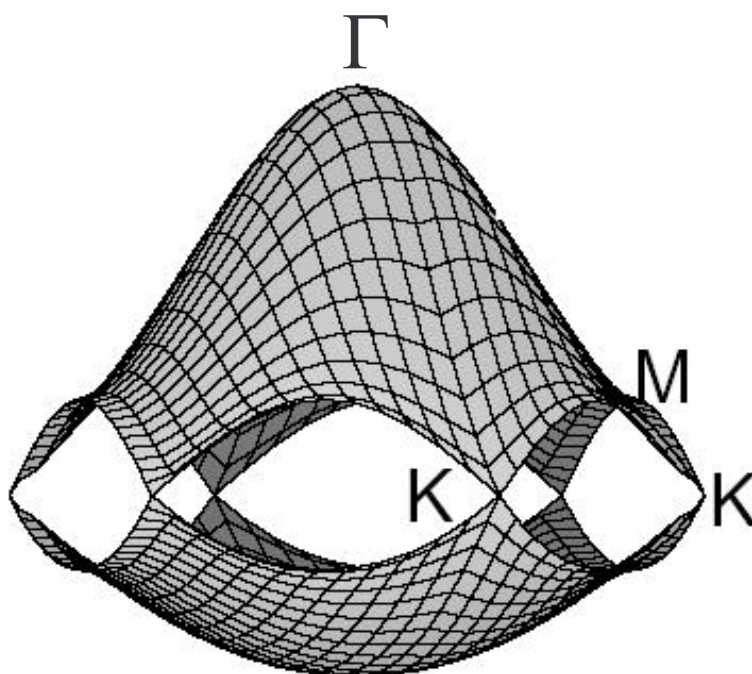


U.F.R. SPM
Structure et Propriétés de la
Matière



Groupe Matière
Condensée et Matériaux
UMR CNRS 6626

GRAPHITE ET NANOTUBES DE CARBONE : INTRODUCTION AUX METHODES DE CALCUL DE STRUCTURE DE BANDES ELECTRONIQUES



Travail d'Etude et de Recherche
Second semestre de Maîtrise de Physique

*Yoelin GIRET
Pierre HIREL
Etudiants en Maîtrise de Physique
Année 2003-2004*

FICHE DE SYNTHÈSE

STAGIAIRES : M. GIRET Yvelin Mail : yvelin_giret@hotmail.com
M. HIREL Pierre Mail : hirel.pierre@free.fr
Université de Rennes 1 – Maîtrise de Physique – Année 2003/2004

MAITRE DE STAGE : M. ARNAUD Brice
UFR Structure et Propriétés de la Matière
Groupe Matière Condensée et Matériaux – UMR CNRS 6626
Campus de Beaulieu, Bâtiment 11A, bureau 111
☎ 02.23.23.64.95. Mail : brice.arnaud@univ-rennes1.fr

NATURE DU STAGE : Travail d'Etude et de Recherche, Maîtrise de Physique
Etude théorique et numérique, modélisation, bibliographie

TRAVAUX EFFECTUES :

- Etude théorique des méthodes des liaisons fortes et théorie de la fonctionnelle de la densité
- Calcul et modélisation de la structure de bandes du graphite avec les méthodes des liaisons fortes et PAW
- Modélisation et calcul de structures de bandes en liaisons fortes pour les nanotubes

RESULTATS : Au vu du principe du TER de Maîtrise de Physique, et du temps qui nous était imparti, nous estimons avoir rempli les exigences du travail qui nous était demandé. Cependant nous n'avons pas pu mener à bien tous les calculs que nous voulions effectuer ; cela pourra être fait en dehors du cadre de ce TER.

SOMMAIRE

Fiche de synthèse.....	3
Table des figures	9
Préface	11
Introduction	13

PREMIERE PARTIE
LE GRAPHITE :
PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURE DE BANDES

1 Présentation du graphite	17
1-1 Composition et structure du graphite. Hybridation	
1-2 Paramètres de maille	
1-3 Symétries	
1-4 Réseau réciproque. Zone de Brillouin réciproque	
1-5 Modélisation du réseau du graphite	
2 Etude du graphène	25
2-1 Le théorème de Bloch et sa validité dans le graphène	
a - Présentation	
b - Enoncé du théorème	
c - Démonstration	
2-2 Calcul de l'énergie des électrons p_z du graphène par la méthode des liaisons fortes	
a - Présentation de la méthode	
b - Formulation générale	
c - Application au graphène	
d - Remarques	
2-3 Représentation de l'énergie suivant les points de haute symétrie à l'aide d'un programme FORTRAN	

3 La méthode PAW et son application au graphite39

- 3-1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
 - a - Principes
 - b - Le théorème de Hohenberg et Kohn et ses conséquences
 - c - Les équations de Kohn-Sham
 - d - Les approximations de la DFT
- 3-2 L'approximation de la densité locale (LDA)
 - a - Première approche
 - b - Fonctionnelles semi locales
- 3-3 La méthode PAW
 - a - Principes des méthodes dites pseudo potentiel
 - b - Principe de la méthode PAW
 - c - Utilisation du programme PAW
- 3-4 Résultats obtenus pour le graphite en utilisant le programme PAW
 - a - Ecriture du fichier de structure et influence des différents paramètres
 - b - Calcul de la structure de bandes du graphite avec PAW

SECONDE PARTIE
LES NANOTUBES DE CARBONE

1 Présentation des nanotubes59

- 1-1 Les différents procédés de fabrication des nanotubes
 - a - La méthode CVD
 - b - La synthèse par décharge électrique ou abrasion laser
 - c - La sélection des SWNT
- 1-2 Débouchés sur un nanomonde
 - a - Nanolasers
 - b - Nanoélectronique
 - c - Nanoenregistrement
- 1-3 Composition et structure d'un nanotube
- 1-4 Incidence du repliement
- 1-5 Cas particuliers de nanotubes
 - a - Les nanotubes "armchair"
 - b - Les nanotubes "zigzag"
- 1-6 Représentation de nanotubes à l'aide d'un programme FORTRAN

2 Calcul de l'énergie par la méthode des liaisons fortes	69
2-1 Expression théorique de l'énergie	
2-1 Représentation de l'énergie à l'aide d'un programme FORTRAN	
Conclusion	75
Remerciements	76
Annexe A : Hybridations	77
Annexe B : Eléments de symétrie dans les structures cristallines	81
Annexe C : Programmes FORTRAN	83
Bibliographie	93

TABLE DES FIGURES

<i>Fig.I-1.1 – Représentation du réseau du graphène</i>	19
<i>Fig.I-1.2 – Représentation du réseau du graphite</i>	19
<i>Fig.I-1.3 – Représentation du réseau réciproque du graphène</i>	21
<i>Fig.I-1.4 – Représentation du réseau réciproque du graphite</i>	21
<i>Fig.I-1.5 – Visualisation du réseau du graphite, vu de dessus</i>	23
<i>Fig.I-1.6 – Visualisation du réseau du graphite, vue 3D</i>	23
<i>Fig.I-2.1 – Disposition des différents voisins dans le graphène</i>	34
<i>Fig.I-2.2 – Structure de bande du graphène en liaisons fortes</i>	38
<i>Fig.I-3.1 – Influence de l'énergie de cut off sur la convergence de l'énergie totale</i>	54
<i>Fig.I-3.2 – Structure de bande du graphite calculée par PAW</i>	55
<i>Fig.II-1.1 – La méthode CoMoCat®</i>	60
<i>Fig.II-1.2 – Synthèse de nanotubes par décharge électrique ou abrasion laser</i>	60
<i>Fig.II-1.3 – Les vecteurs de base d'un nanotube (4,2)</i>	65
<i>Fig.II-1.4 – Un nanotube zigzag (7,0)</i>	67
<i>Fig.II-1.5 – Un nanotube zigzag (9,0)</i>	67
<i>Fig.II-1.6 – Un nanotube armchair (6,6)</i>	68
<i>Fig.II-1.7 – Un nanotube chiral (8,5)</i>	68
<i>Fig.II-2.1 – Structure de bandes d'un nanotube zigzag (7,0)</i>	70
<i>Fig.II-2.2 – Structure de bandes d'un nanotube zigzag (9,0)</i>	71
<i>Fig.II-2.3 – Structure de bandes d'un nanotube armchair (6,6)</i>	71
<i>Fig.II-2.4 – Structure de bandes d'un nanotube chiral (8,5)</i>	72

Préface

La Physique vise l'étude des phénomènes au sens large, et la modélisation en vue de la prédiction de leur comportement, ce non pas pour établir un modèle "réel" de la Nature, mais un modèle compréhensible par l'Homme, et qui soit en accord avec ce que ses sens et ses instruments de mesure lui permettent de percevoir ; en ce sens, tant qu'il restera des Hommes n'ayant pas compris la Physique, elle n'aura pas achevé son rôle, c'est pourquoi la vulgarisation se doit d'avoir une place cruciale dans le développement de cette science tout particulièrement.

Or, de tous les domaines de la physique, celui de la matière condensée est sans doute le moins facilement vulgarisable. Il fait intervenir des connaissances en physique quantique, statistique, cristallographie, nécessite des calculs et des représentations dans l'espace réciproque, met en jeu des bandes d'énergie, des phénomènes de modification de structure de bande et de transport électronique... Ces notions ne sont pas familières au grand public, et pourtant cette physique a enfanté au cours du XXe siècle des technologies utilisées dans la vie de tous les jours.

En effet, la compréhension de cette physique prend une place cruciale dans le développement de la microélectronique, notamment l'informatique qui tient à respecter la "loi de Moore" qui stipule que la densité de transistors dans les processeurs doit doubler tous les ans. Ceci passe par la miniaturisation des circuits électroniques, non sans soulever d'énormes problèmes : dissipation de la chaleur d'abord, puisqu'il devient évidemment de plus en plus difficile de refroidir des surfaces qui sont de plus en plus petites, et surtout problème au niveau de la miniaturisation elle-même, dont on commence à voir les limites, et qui est abordée sous deux aspects.

Tout d'abord, la miniaturisation continue à être traitée "par le haut", c'est-à-dire en persévérant à utiliser les procédés de fabrication actuels (épitaxie, photo lithographie) et en diminuant la dimension des composants à outrance. Mais les semi-conducteurs classiques, sur lesquels toute l'électronique s'est basée depuis des décennies, commencent à montrer leurs limites en montrant des effets (tels le transport balistique ou tunnel, ou le blocage de Coulomb) qui étaient négligeables il y a encore quelques années, mais qui deviennent prédominants et gênants au fur et à mesure que les dimensions de ces composants s'amenuisent. Poursuivre dans cette voie passe donc irrémédiablement par la recherche de composés capables de remplacer ceux existant actuellement et présentant les bonnes propriétés à petite échelle.

D'autre part, depuis plusieurs années la miniaturisation est explorée "par le bas". La découverte des nanotubes au début des années 90, et de leur propriété d'agir comme des métaux ou des semi-conducteurs selon leur orientation a ouvert la voie à une nouvelle façon d'aborder la miniaturisation. Transistors, diodes, lasers, les nanotubes semblent doués de toutes les propriétés et offrir des possibilités infinies. La mise en pratique se révèle autrement plus complexe, puisque la fabrication des nanotubes reste difficile à contrôler, et leur manipulation délicate. L'intégration dans des circuits et la production en série n'est donc pas à prévoir dans un futur proche. Leur étude théorique en est encore à ses premiers pas, et rencontre de grandes difficultés du fait du grand nombre de configurations possibles, du nombre d'atomes par maille mis en jeu et de phénomènes de recouvrement d'orbitales complexes à modéliser.

Ce TER a pour but de nous former à un travail de recherche ; le côté théorique nous intéresse plus particulièrement, et la physique du solide s'est révélé être un très bon terrain pour la pratique. Ce projet s'inscrit dans la droite lignée du cours de Matière Condensée de la Maîtrise de Physique de Rennes 1, il a donc été un complément idéal à ce domaine qui ne nous a été ouvert que cette année, nous a soumis des problèmes nouveaux, qu'il nous était impossible auparavant de nous représenter, et nous a forgé l'esprit à les résoudre. D'autre part, le potentiel des nanotubes en termes de modélisation théorique et d'applications nous a considérablement séduit ; c'est pourquoi nous avons demandé à ce que ce TER s'oriente dans cette direction.

Mais ce TER a avant tout un objectif pédagogique, c'est pourquoi nous avons tenu à y détailler le cheminement de notre compréhension de la physique que nous manipulions. Certains aspects pourront paraître redondants ou triviaux pour un lecteur averti, cependant nous avons toujours orienté notre rédaction de manière à ce qu'un étudiant de niveau Maîtrise, ayant le même niveau que le nôtre avant ce TER, puisse le comprendre. Nous espérons que cet état d'esprit se ressentira à travers la lecture de ce rapport.

*Yvelin GIRET
Pierre HIREL*

Introduction

Au vu des récents succès dans la description et la prédiction des propriétés des matériaux, la simulation numérique, et plus particulièrement le calcul de structure électronique, est devenue de plus en plus importante pour la physique et la chimie dans la dernière décennie, spécialement avec l'arrivée sur le marché d'ordinateurs de plus en plus puissants.

Supposant que l'on connaisse les différents types d'atomes composant un matériau, pour lequel on peut réaliser une étude cristallographique du matériau, l'approche numérique répond principalement à deux questions générales :

- ☞ Quelle est la structure atomique du matériau en question ?
- ☞ Quelles sont ses propriétés électroniques ?

Pour ensuite pouvoir répondre à d'autres questions, comme par exemple : comment peut-on modifier les liaisons entre les atomes pour créer de nouveaux matériaux aux propriétés prédéterminées ? Un certain nombre de méthodes a vu le jour afin de répondre à ces questions, dont deux que l'on abordera plus précisément. Chacune assez spécifique des approximations (ayant un sens physique) que l'on peut réaliser.

Ces méthodes peuvent être divisées en deux classes : celles qui utilisent des données expérimentales, et celles qui n'en utilisent pas. Ces dernières, dites "ab-initio" ou de "premier principe", sont particulièrement intéressantes pour la prédiction des propriétés de nouveaux matériaux. Dans l'autre cas, méthodes dites empiriques ou semi empiriques, de nombreux schémas de liaisons fortes ont été développés.

Les méthodes que nous venons d'évoquer sont des méthodes quantiques, par opposition aux méthodes classiques qui utilisent un potentiel empirique ; dans cette approche l'énergie potentielle est décrite comme une fonction analytique des coordonnées atomiques pour laquelle on utilise des données expérimentales, alors que pour les méthodes quantiques l'énergie est calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ de leurs noyaux (dans la plupart des méthodes), bien que l'hamiltonien soit souvent remplacé par une matrice hamiltonienne paramétrisée. Les paramètres de cette matrice peuvent être empiriquement choisis pour reproduire quelques références du système.

Le comportement des noyaux et des électrons est gouverné par la mécanique quantique. Ainsi, même si la mécanique quantique donne des équations pouvant s'écrire de façon relativement compacte, elles ne peuvent être résolues de façon exacte en raison du grand nombre de degré de liberté et des interactions. Les électrons étant des particules chargées, leur mouvement dépend de celui de tous les autres. Ceci rend beaucoup trop compliqués les problèmes à résoudre vis-à-vis de la capacité de calcul des ordinateurs actuels, c'est pourquoi un certain nombre de méthodes, se basant sur différents types d'approximations, ont été développées. C'est là que le physicien doit avoir une bonne intuition dans le choix de la méthode à utiliser selon le problème considéré, et donc avoir une bonne compréhension de ces méthodes.

A l'heure actuelle un grand nombre de méthodes est utilisé en science des matériaux. De façon générale, plus la méthode utilisée sera précise et plus la taille du système sera réduite. Par exemple on peut modéliser un système de plusieurs millions d'atomes avec un potentiel empirique, là où, pour environ le même temps de calcul, une méthode de liaison forte en traitera quelques milliers, une méthode type DFT (*Density Functional Theory*) quelques centaines et une méthode type Hartree-Fock quelques dizaines. En réalité le temps de calcul ne dépend pas du nombre d'atomes considérés mais plutôt du nombre de fonction de base.

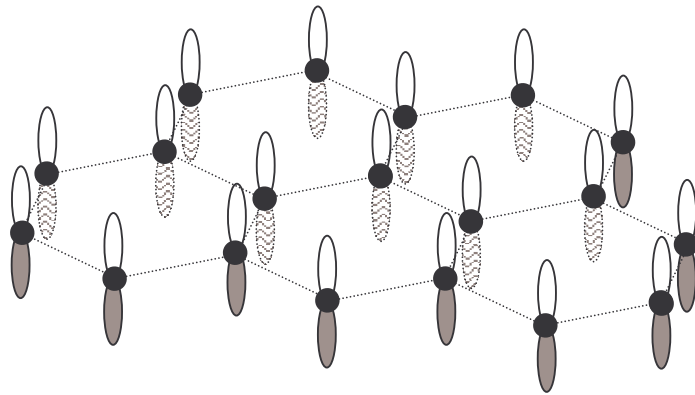
Enfin, nous pouvons voir que le calcul de structure électronique est une branche de la physique à part entière, et nous essayerons, lors de ce TER, d'avoir une première approche de ces méthodes de calculs. Le sujet de ce TER consiste en effet à une introduction aux méthodes numériques de calcul de structure électronique. La liste étant assez conséquente nous nous appuierons sur deux exemples de méthodes en particulier. La première est la méthode des liaisons fortes ou LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) qui est une méthode semi-empirique, pour laquelle on a donc besoin de paramètres soit expérimentaux soit tirés d'une méthode de premier principe. La seconde est la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*), qui est une méthode ab-initio, et qui s'appuie notamment sur la DFT (*Density Functional Theory*).

Nous avons pris pour objet d'étude des corps exclusivement composé de carbone. Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au graphite, puis à un feuillet qui le compose appelé graphène pour lequel nous avons étudié la structure électronique en liaisons fortes puis en PAW. Dans une seconde partie nous avons replié ces feuillets pour étudier des nanotubes, et en tirer les propriétés électroniques selon le repliement ; ils présentent en effet un grand nombre de propriétés, et peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Ainsi nous essayerons, par les deux méthodes citées plus haut et par l'écriture de programmes informatiques (en langage Fortran90), de modéliser les structures de bandes de ces composés.

PREMIERE PARTIE

LE GRAPHITE :

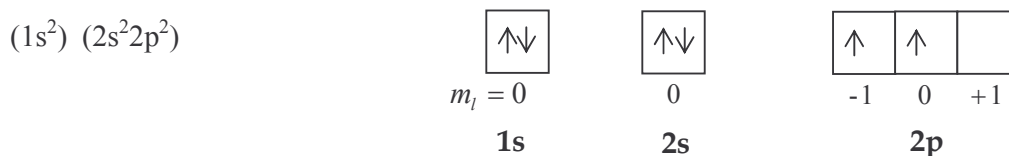
PROPRIETES ELECTRONIQUES ET STRUCTURE DE BANDE



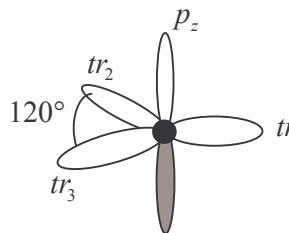
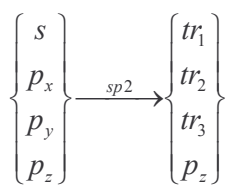
1 Présentation du graphite

1-1 Composition et structure du graphite. Hybridation

Le graphite est une structure hexagonale compacte entièrement basée sur le carbone. Inscrit sur la seconde période du tableau périodique et appartenant à la famille V_A , l'atome de carbone compte six électrons dans son cortège électronique, et sa configuration à l'état fondamental est :



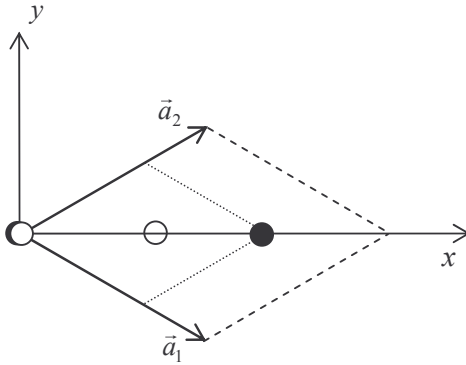
Dans le graphite, chaque atome de carbone a adopté la configuration **sp²** (voir Annexe 1). Nous nous plaçons dans l'approximation du "cœur gelé", qui suppose que les électrons de cœur du carbone (1s), qui ne servent pas aux liaisons, ne sont pas perturbés ; l'hybridation ne concerne donc que les électrons 2s et 2p. L'orbitale *s* est hybridée avec deux orbitales *p*, la *p_x* et la *p_y* (également appelées *p₋₁* et *p₁*), donnant trois orbitales trigonales, tandis que l'orbitale *p_z* reste intacte. Ainsi pour chaque atome, 3 électrons servent aux liaisons σ , et 1 électron se trouve dans l'orbitale *p_z* : la configuration électronique globale de chaque atome est $(1s^2)(tr_1^1 tr_2^1 tr_3^1 p_z^1)$.



Cette hybridation permet la formation de plans où les atomes de carbone sont disposés en "nid d'abeille" ; un tel plan isolé est appelé graphène, et l'empilement de ces plans suivant la structure hexagonale compacte constitue le graphite.

1-2 Paramètres de maille

Dans la représentation que nous avons choisie, les vecteurs de base du réseau réel sont \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{c} tels que \vec{a}_1 et \vec{a}_2 font entre eux un angle de $\frac{\pi}{3} rad$:



Dans un repère orthonormé ($Oxyz$) les coordonnées des vecteurs de base du réseau s'expriment :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{a}_3 = \vec{c} = c \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

où $\begin{cases} a = 2,4612 \text{ \AA} \\ c = 6,7079 \text{ \AA} \end{cases}$

Le graphite compte ainsi 4 atomes par maille, dont les positions respectivement suivant les vecteurs de base et dans le repère cartésien sont :

Base (a_1, a_2, a_3)

$$(0,0,0)$$

$$\left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$$

$$\left(0,0, \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$$



Base cartésienne ($Oxyz$)

$$(0,0,0)$$

$$\left(\frac{2a}{\sqrt{3}}, 0, 0\right)$$

$$\left(0,0, \frac{c}{2}\right)$$

$$\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2}\right)$$

On peut d'ores et déjà calculer le volume de la maille élémentaire :

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{c}) = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \left[\frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \right] = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} c \\ -c\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{a^2 \cdot c \sqrt{3}}{2}$$

Soit si l'on fait l'application numérique un volume $V \approx 35,11 \text{ \AA}^3$.

1-3 Symétries

Le graphène a une structure en "nid d'abeille", où l'on reconnaît en pointillés l'hexagone de la structure en 3D :

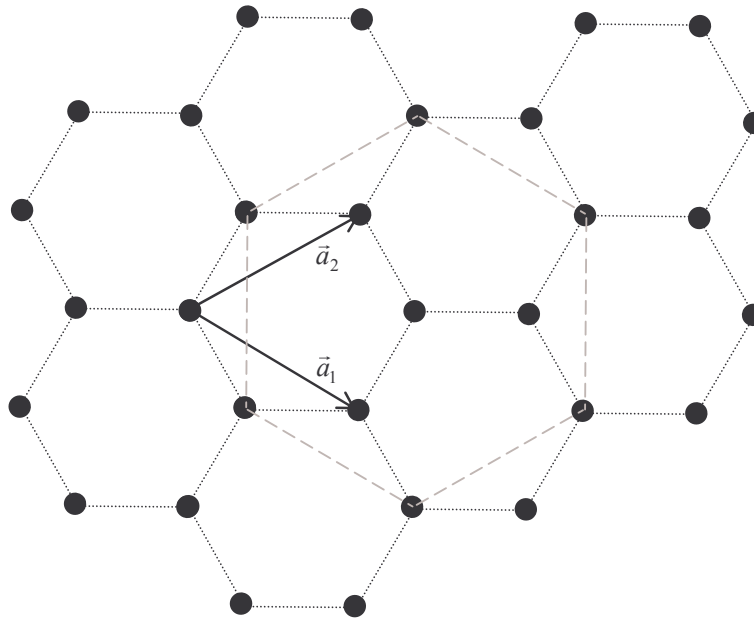


Fig.I-1.1 - Représentation du réseau du graphène.

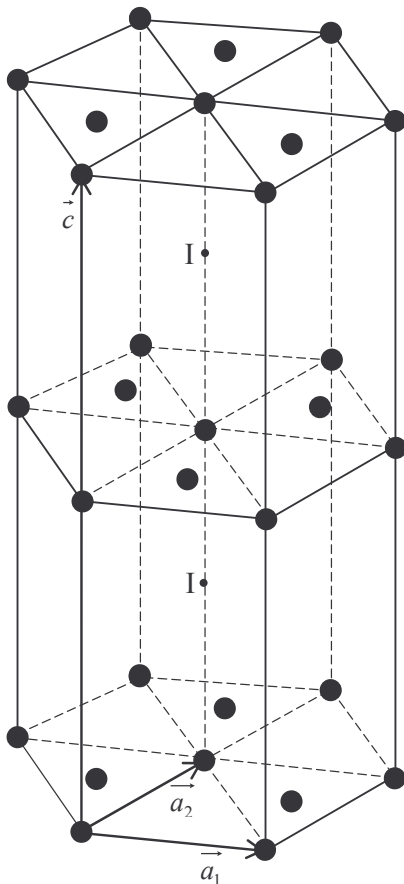


Fig.I-1.2 - Représentation du réseau du graphite.

On observe dans la structure en 3D du graphite deux types de symétrie : un axe hélicoïdal 2_1 dirigé suivant \vec{c} , et un centre d'inversion entre chaque plan (voir Annexe 2).

Les électrons p_z quant à eux, servent aux liaisons π entre atomes du même plan. Ces liaisons sont délocalisées, et sont responsables de la nature et de l'anisotropie de la conduction électrique dans le graphite : métal, semi-métal ou semi-conducteur ?

Les plans sont très éloignés les uns des autres comparés à la distance qui sépare les plus proches voisins d'un même plan ; ceci est dû au fait que dans la structure les plans ne sont solidaires les uns des autres que grâce aux forces de Van Der Waals, aussi les interactions entre les plans peut-elle être négligée. C'est pourquoi on utilise le graphite dans les mines de crayon : ce sont les plans qui se détachent et qui laissent une trace sur la feuille.

1-4 Réseau réciproque. Zone de Brillouin réciproque

Cherchons à construire maintenant le réseau réciproque du graphite et à en faire une représentation. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont définis de la façon suivante :

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{V}$$

où i, j, k indiquent les vecteurs par permutation circulaire, et V est le volume de la maille réelle, calculé précédemment : $V = \frac{a^2 \cdot c\sqrt{3}}{2}$. On calcule ainsi les différents vecteurs du réseau réciproque :

$$* \vec{b}_1 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{c})}{V} = \frac{4\pi}{a^2 \cdot c\sqrt{3}} \cdot \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} = \frac{4\pi}{a \cdot 2c\sqrt{3}} \begin{pmatrix} c \\ -c\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a \cdot \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$$

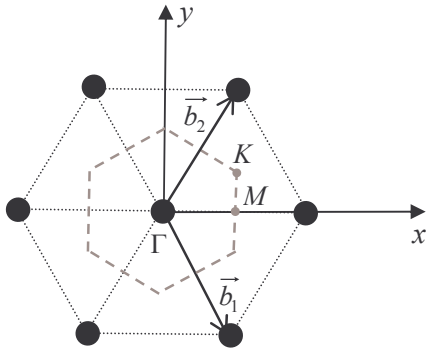
$$* \vec{b}_2 = \frac{2\pi \cdot (\vec{c} \times \vec{a}_1)}{V} = \frac{4\pi}{a^2 \cdot c\sqrt{3}} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix} \times \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a \cdot \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$* \vec{b}_3 = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{V} = \frac{4\pi}{a^2 \cdot c\sqrt{3}} \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{4\pi}{c \cdot 2\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Soit finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a \cdot \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a \cdot \sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{I-1.1})$$

A partir de \vec{b}_1 et \vec{b}_2 on peut tracer le réseau réciproque du graphène, ainsi que sa première zone de Brillouin (en pointillés) avec ses points caractéristiques (les cercles noirs représentent ici des nœuds du réseau, en aucun cas des atomes) :



On peut remarquer qu'on retrouve exactement le schéma de la structure hexagonale. La zone délimitée par les points Γ , K et M est appelée zone de Brillouin irréductible :

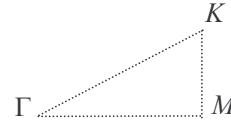


Fig.I-1.3 – (à gauche) Représentation du réseau réciproque du graphène.
(à droite) La zone de Brillouin irréductible.

Si l'on représente le réseau réciproque du graphite cette fois, on obtient une structure hexagonale en 3D dont la zone de Brillouin (à gauche) est un cylindre hexagonal, et la zone de Brillouin irréductible (à droite) :

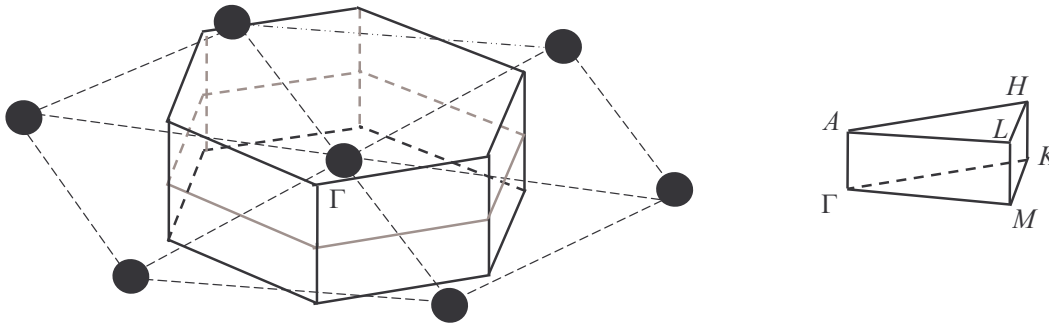


Fig.I-1.4 – Représentation du réseau réciproque du graphite.

Notons dès à présent les positions des points de haute symétrie dans les bases (b_1, b_2, b_3) et cartésiennes :

<i>Base (b_1, b_2, b_3)</i>		<i>Base cartésienne $(Oxyz)$</i>
$(0,0,0)$	Γ	$(0,0,0)$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	M	$(\frac{b_1}{2}, 0, 0)$
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0)$	K	$(\frac{b_1}{2}, \frac{b_2}{2\sqrt{3}}, 0)$
$(0, 0, \frac{1}{2})$	A	$(0, 0, \frac{b_3}{2})$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	L	$(\frac{b_1}{2}, 0, \frac{b_3}{2})$
$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$	H	$(\frac{b_1}{2}, \frac{b_2}{2\sqrt{3}}, \frac{b_3}{2})$

1-5 Modélisation et représentation du réseau

Nous avons modélisé le réseau à l'aide d'un programme FORTRAN, recopié en Annexe C, Programme I-1-1. Ce programme génère un fichier XCrySDen^[10] (X Crystal Structure and DENSity, *.xsf), utilisé pour lister les paramètres du réseau (vecteurs réels et réciproques, paramètre de maille...) ; ce dernier peut ensuite être utilisé par le logiciel XCrySDen qui donne une visualisation en 3D du réseau. Les figures I-1.5 et I-1.6 obtenues, reproduites page suivante, donnent un bon aperçu de la structure du réseau du graphite.

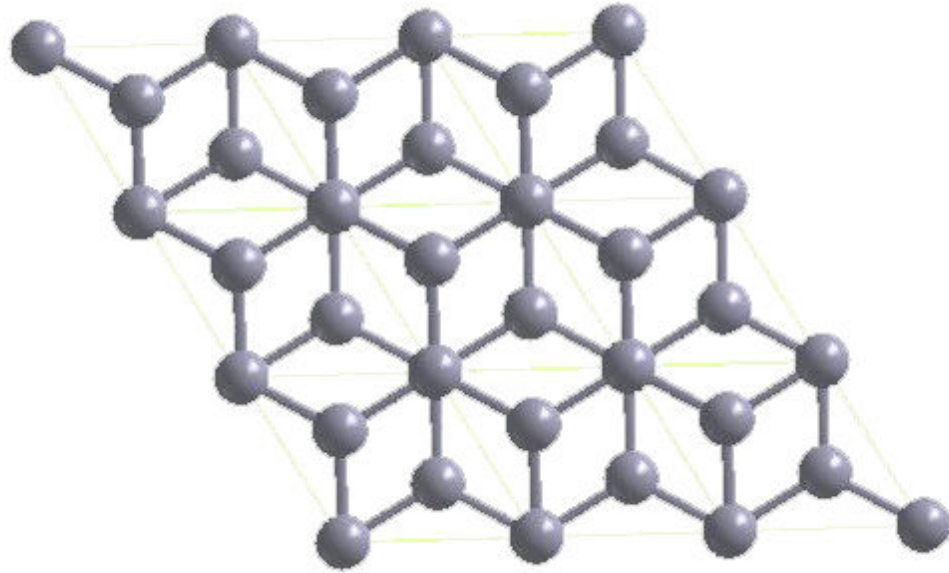


Fig.I-1.5 – Visualisation du réseau du graphite, vu de dessus. On remarque le décalage entre les hexagones des plans successifs.

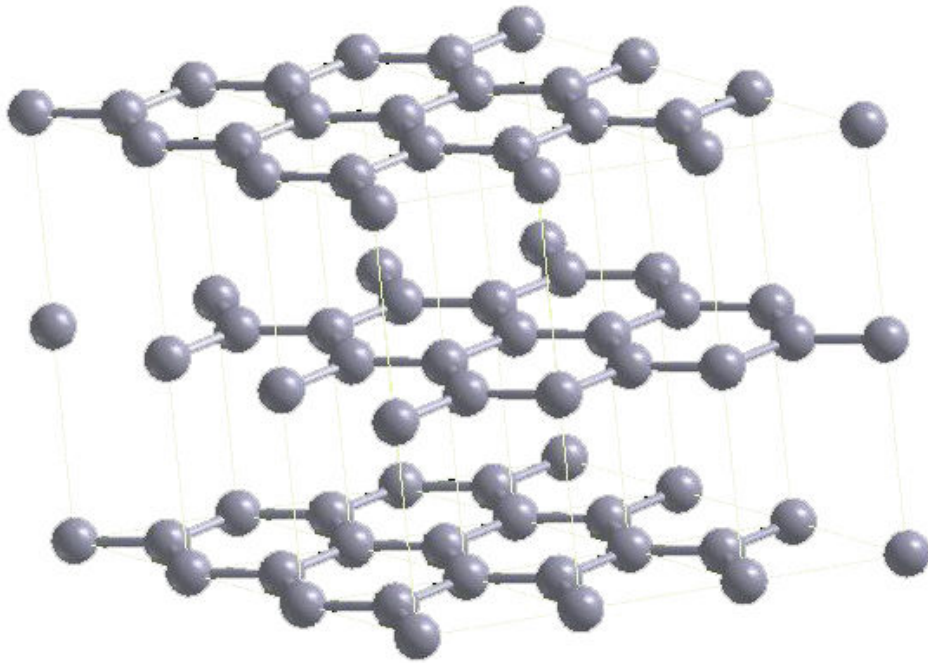


Fig.I-1.6 – Visualisation du réseau du graphite, vue 3D.

2 Etude du graphène

2-1 Le théorème de Bloch et sa validité dans le graphène

2-1.a Présentation

Ce théorème a initialement été prouvé par Floquet dans le cas à une dimension où il est fréquemment appelé *théorème de Floquet*.

Le problème des électrons dans un solide est un problème à plusieurs électrons en général, où l'on doit considérer les interactions électrons-noyaux ainsi que les potentiels de paires décrivant les interactions électrons-électrons. On se place dans l'approximation des électrons indépendants où ces interactions sont représentées par un potentiel effectif à un électron (ce qui s'inscrit dans une des grandes tendances quant aux méthodes de traitements des problèmes d'électrons dans les solides, par comparaison, par exemple, aux méthodes *all-electrons* telle que PAW étudiée plus loin).

Puisque les ions d'un cristal parfait sont disposés de manière régulière et périodique, nous sommes amenés à considérer le problème d'un électron dans un potentiel $U(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau de Bravais sous-jacent, c'est-à-dire :

$$U(\vec{r}+\vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (\text{I-2.1})$$

pour tout vecteur \vec{R} du réseau de Bravais.

Nous sommes ainsi amené à étudier les propriétés générales de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U(\vec{r}) \right] \psi = \varepsilon \cdot \psi \quad (\text{I-2.2})$$

Les électrons indépendants qui obéissent à l'ES à un seul électron dans un potentiel périodique sont appelés *électrons de Bloch*.

2-1.b Enoncé du théorème

Les états propres Ψ de l'hamiltonien à un seul électron où le potentiel possède la périodicité du réseau de Bravais peuvent être choisis sous forme d'ondes planes que multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{n,k}(\vec{r}) \quad (\text{I-2.3})$$

pour tout vecteur \vec{R} appartenant au réseau de Bravais.

L'indice n est appelé *indice de bande*. En effet pour un vecteur \vec{k} donné, il existe plusieurs états propres indépendants.

Ceci implique directement que :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}+\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \cdot \Psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (\text{I-2.4})$$

Ces fonctions d'onde dérivent directement de la symétrie de translation de l'hamiltonien.

2-1.c Démonstration

Pour chaque vecteur \vec{R} du réseau de Bravais on introduit un opérateur de translation :

$$T_R \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}+\vec{R}) \quad (\text{I-2.5})$$

L'hamiltonien étant périodique on peut facilement montrer que l'opérateur de translation commute avec ce dernier, on a :

$$[H, T] = 0 \quad (\text{I-2.6})$$

Dans ce cas on sait que l'on peut prendre les fonctions propres de H comme étant aussi fonctions propres de T .

On a donc :

$$\begin{cases} H\Psi = \varepsilon \cdot \Psi \\ T_R \Psi = c(\vec{R}) \cdot \Psi \end{cases} \quad (\text{I-2.7})$$

L'additivité du groupe de translations implique que :

$$T_R \cdot T_{R'} = T_{R'} \cdot T_R = T_{R+R'} \quad (\text{I-2.8})$$

Il s'ensuit que les valeurs propres doivent vérifier :

$$c_{(\vec{R}+\vec{R}')} = c_{(\vec{R})} \cdot c_{(\vec{R}')} \quad (\text{I-2.9})$$

Soient \vec{a}_i , avec $i=1,2,3$, les trois vecteurs primitifs du réseau de Bravais, et \vec{b}_i ceux du réseau réciproque. Les \vec{a}_i étant de norme unité, on peut toujours écrire les $c_{(\vec{a}_i)}$ sous la forme :

$$c_{(\vec{a}_i)} = e^{2i\pi \cdot x_i} \quad (\text{I-2.10})$$

par un choix approprié des x_i .

Si \vec{R} est un vecteur quelconque du réseau de Bravais, on peut l'écrire sous la forme :

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \quad (\text{I-2.11})$$

où les n_i sont des entiers.

Il vient la relation suivante :

$$c_{(\vec{R})} = c_{(n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3)} = c_{(\vec{a}_1)}^{n_1} \cdot c_{(\vec{a}_2)}^{n_2} \cdot c_{(\vec{a}_3)}^{n_3} \quad (\text{I-2.12})$$

D'où :

$$c_{(\vec{R})} = e^{2i\pi \sum_i n_i \cdot x_i} \quad (\text{I-2.13})$$

On rappelle les relations d'orthogonalité des vecteurs réciproques : $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$

Si l'on considère le produit entre le vecteur \vec{R} de l'espace réel et le vecteur \vec{k} de l'espace réciproque, qui est défini de la manière suivante :

$$\vec{k} = k_1 \cdot \vec{b}_1 + k_2 \cdot \vec{b}_2 + k_3 \cdot \vec{b}_3 \quad (\text{I-2.14})$$

on obtient :

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi \cdot (k_1 \cdot n_1 + k_2 \cdot n_2 + k_3 \cdot n_3) \quad (\text{I-2.15})$$

On voit que si, naturellement, on pose $x_i = k_i$, on arrive à :

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (\text{I-2.16})$$

Les fonctions d'onde étant fonctions propres de l'opérateur de translation :

$$T_R \psi = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = c(\vec{R}) \cdot \psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \cdot \psi \quad (\text{I-2.17})$$

ce qui est une formulation équivalente du théorème de Bloch, en effet on a bien :

$$\boxed{\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \cdot \psi(\vec{r})} \quad (\text{I-2.18})$$

En imposant des conditions aux limites appropriées aux fonctions d'ondes on peut montrer que le vecteur d'onde est réel et arriver à une condition limitant ses valeurs permises. On utilise en général les conditions aux limites périodiques appelées conditions aux limites de Born-Von Karman (lorsque les effets de bords sont négligeables) de périodicité macroscopique.

Remarques :

- 1) Le théorème de Bloch peut-être considéré comme la première réelle abstraction mathématique des problèmes en physique du solide.
- 2) Les fonctions d'ondes elles-mêmes ne sont pas périodiques mais acquièrent un facteur de phase à chaque passage de cellule à cellule.
- 3) Par contre, la probabilité de présence de l'électron, égale à $|\Psi|^2$, est périodique dans chaque cellule.
- 4) Il faut voir les fonctions de Bloch comme des ondes planes modulées.
- 5) Une autre manière de démontrer le théorème de Bloch est de décomposer toutes le quantités périodiques en série de Fourier, et de résoudre l'ES.
- 6) Il est à noter que les vecteurs \mathbf{k} de Bloch ne sont pas tout à fait les mêmes que dans le cas des électrons libres où $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$. Néanmoins le vecteur \mathbf{k} de Bloch est une extension naturelle de \mathbf{p} , mais n'est pas une quantité de mouvement, on l'appelle *moment cristallin* de l'électron.
- 7) Le vecteur \mathbf{k} peut toujours être limité à la première zone de Brillouin qui contient tous les \mathbf{k} possibles (=aux nombre de cellules unité dans le cristal).
- 8) Pour chaque n , l'ensemble des niveaux électroniques spécifiés par $\epsilon_{n,\mathbf{k}}$ est appelé *bande d'énergie*.
- 9) De plus, ψ et ϵ sont des fonctions périodiques de \mathbf{k} dans le réseau réciproque.

On voit bien que ce théorème provient uniquement de la périodicité du réseau, et donc du potentiel moyen qui lui est associé. L'intérêt de ce théorème est qu'il montre que l'on a uniquement besoin de connaître ψ sur la maille élémentaire du cristal, les valeurs se reproduisant dans les autres mailles.

2-2 Calcul de l'énergie des électrons p_z du graphène par la méthode des liaisons fortes

2-2.a Présentation de la méthode

L'approche consistant à considérer les électrons comme libres dans le potentiel moyen généré par tous les autres n'est pas toujours valable. Cette méthode est appropriée pour les électrons s par exemple qui se délocalisent facilement : on les considère comme délocalisés sur tout le cristal, puis on les "re-localise" en traitant le potentiel moyen des ions comme perturbation. Mais ceci ne fonctionne plus lorsque l'on cherche à décrire des électrons d par exemple, qui sont fortement localisés.

La méthode des liaisons fortes (*Tight-Binding method*), également appelée méthode LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), est une représentation tout à fait différente. Il s'agit dans cette approche de considérer les atomes dans leur ensemble, et de regarder comment les différentes orbitales atomiques interagissent entre elles. On considère donc ces électrons localisés sur les orbitales atomiques des atomes du réseau, puis on regarde leur délocalisation liée aux atomes proches voisins. Cette approximation permet de traiter les cas où le recouvrement des fonctions d'onde atomiques est suffisant pour exiger une correction à la représentation d'atomes isolés mais pas assez pour rendre la description atomique complètement inappropriée. Ceci est souvent utilisé par exemple pour les couches d partiellement remplies des métaux de transition ou pour la structure électronique des isolants.

Cette méthode consiste à développer les fonctions d'onde du cristal sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, en tenant compte du théorème de Bloch auquel doivent satisfaire les fonctions d'onde du cristal. Ce qui donne de très bons résultats lorsque les orbitales atomiques sont très localisées autour des noyaux ; c'est vrai pour les électrons de cœur de l'atome mais l'est beaucoup moins pour les électrons de conduction.

On peut voir que cette méthode est bien adaptée au calcul des bandes profondes étroites, résultant de l'élargissement des états du cœur, un peu moins adaptée au calcul de la bande de valence, et peu adaptée au calcul de la bande de conduction.

2-2.b Formulation générale

Considérons un électron se déplaçant dans un réseau d'atomes périodique. L'hamiltonien qui régit son comportement peut être décomposé en une partie cinétique et une partie potentielle, qui traduira l'interaction coulombienne entre l'électron et chacun des atomes (noyaux et électrons de cœur et de valence) ; il ne s'agit donc pas d'une approche de type "potentiel moyen".

En notant \vec{R}_n la position, fixe, du n -ième atome, et \vec{r} la position de l'électron, l'hamiltonien s'écrira ainsi :

$$H = \frac{P^2}{2m} + \sum_n V_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (\text{I-2.19})$$

L'approximation des liaisons fortes fait l'hypothèse qu'au voisinage de chaque nœud du réseau, l'hamiltonien total H du cristal peut s'écrire comme l'hamiltonien H_{at} d'un seul atome localisé sur le nœud :

$$H_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) = \frac{P^2}{2m} + V_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (\text{I-2.20})$$

Cet hamiltonien satisfait l'équation aux valeurs propres :

$$H_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) \cdot \Phi(\vec{r}-\vec{R}_n) = E_0 \cdot \Phi(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (\text{I-2.21})$$

La fonction d'onde de notre électron devient ainsi une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrée sur les sites du réseau et pondérées par un facteur de phase :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n a_n \cdot \Phi_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (\text{I-2.22})$$

De plus nous avons montré que dans une telle structure périodique, nous pouvons écrire la fonction d'onde électronique sous la forme d'une fonction de Bloch. Sa forme générale sera donc :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \cdot \Phi_{at}(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (\text{I-2.23})$$

2-2.c Application au graphène

L'utilisation de la fonction d'onde dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes pour le graphène est assez délicate, puisque comme nous l'avons vu, ce réseau compte deux atomes par maille. On indicera donc ces atomes **A** et **B**, et on établit les deux fonctions de Bloch correspondantes sous la forme (I-1.5) :

$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}^A(\vec{r}) = \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \cdot \phi(\vec{r} - \vec{R}_n) \\ \psi_{\vec{k}}^B(\vec{r}) = \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \cdot \phi(\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{\tau}_B)) \end{cases} \quad (\text{I-2.24})$$

où $\vec{\tau}_B$ est le vecteur de translation de l'atome A à l'atome B.

La fonction d'onde électronique totale dans le réseau s'écrit alors sous la forme :

$$|\psi\rangle = c_A \cdot |\psi_{\vec{k}}^A\rangle + c_B \cdot |\psi_{\vec{k}}^B\rangle \quad (\text{I-2.25})$$

Si le réseau compte N mailles, l'hamiltonien correspondant sera une matrice $2N \times 2N$. Or le réseau étant périodique, cet hamiltonien est diagonal par blocs puisque la valeur moyenne de l'énergie est nulle entre 2 états d'indice \vec{k} différents. En se plaçant dans la base $\{|\psi_{\vec{k}}^A\rangle, |\psi_{\vec{k}}^B\rangle\}$ des fonctions de Bloch, on peut ramener l'hamiltonien à une matrice 2×2 .

Déterminer l'énergie associée à cet hamiltonien revient à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H|\psi\rangle = E \cdot |\psi\rangle \quad (\text{I-2.26})$$

soit :

$$c_A \cdot H|\psi_{\vec{k}}^A\rangle + c_B \cdot H|\psi_{\vec{k}}^B\rangle = E \cdot (c_A \cdot |\psi_{\vec{k}}^A\rangle + c_B \cdot |\psi_{\vec{k}}^B\rangle) \quad (\text{I-2.27})$$

La projection sur les états ψ_k^A et ψ_k^B donne respectivement :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_A \cdot \langle \psi_k^A | H | \psi_k^A \rangle + c_B \cdot \langle \psi_k^A | H | \psi_k^B \rangle = E \cdot (c_A \cdot \langle \psi_k^A | \psi_k^A \rangle + c_B \cdot \langle \psi_k^A | \psi_k^B \rangle) \\ c_A \cdot \langle \psi_k^B | H | \psi_k^A \rangle + c_B \cdot \langle \psi_k^B | H | \psi_k^B \rangle = E \cdot (c_A \cdot \langle \psi_k^B | \psi_k^A \rangle + c_B \cdot \langle \psi_k^B | \psi_k^B \rangle) \end{array} \right\} \quad (\text{I-2.28})$$

$\langle \psi_k^i | H | \psi_k^j \rangle$ regroupe les énergies cinétiques et potentielles, et $\langle \psi_k^i | \psi_k^j \rangle$ représente le recouvrement des orbitales entre proches voisins. Afin d'alléger les équations, on adoptera les notations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{ij} = \langle \psi_k^i | H | \psi_k^j \rangle \\ S_{ij} = \langle \psi_k^i | \psi_k^j \rangle \end{array} \right\} \quad (\text{I-2.29})$$

De plus on considère les orbitales normées : $S_{ii} = 1$; le système (I-2.28) devient:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_A \cdot H_{AA} + c_B \cdot H_{AB} = E \cdot (c_A + c_B \cdot S_{AB}) \\ c_A \cdot H_{BA} + c_B \cdot H_{BB} = E \cdot (c_A \cdot S_{BA} + c_B) \end{array} \right\} \quad (\text{I-2.30})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_A \cdot (H_{AA} - E) + c_B \cdot (H_{AB} - E \cdot S_{AB}) = 0 \\ c_A \cdot (H_{BA} - E \cdot S_{BA}) + c_B \cdot (H_{BB} - E) = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{I-2.31})$$

Les atomes **A** et **B** occupant des sites strictement équivalents, leurs termes énergétiques sont identiques :

$$H_{BA} = \langle \psi_B | H | \psi_A \rangle = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle^* = H_{AB}^* \quad (\text{I-2.32})$$

Il en va évidemment de même pour les termes de recouvrement :

$$S_{BA} = \langle \psi_B | \psi_A \rangle = \langle \psi_A | \psi_B \rangle^* = S_{AB}^* \quad (\text{I-2.33})$$

Le système (I-2.31) revient finalement à calculer le déterminant séculaire de la matrice en énergie, soit successivement :

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - E.S_{AB} \\ H_{AB}^* - E.S_{AB}^* & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{I-2.34})$$

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - |H_{AB} - E.S_{AB}|^2 = 0 \quad (\text{I-2.35})$$

$$\begin{aligned} E^2(1 - |S_{AB}|^2) + E(-2H_{AA} + H_{AB}.S_{AB}^* + S_{AB}.H_{AB}^*) \\ + H_{AA}^2 - |H_{AB}|^2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{I-2.36})$$

On obtient une équation du second degré en E . De nouveaux raccourcis permettront de clarifier les notations :

$$\begin{cases} E_0 = H_{AA} \\ E_1 = S_{AB}.H_{AB}^* + H_{AB}.S_{AB}^* \\ E_2 = H_{AA}^2 - H_{AB}.H_{AB}^* \\ E_3 = 1 - S_{AB}.S_{BA}^* \end{cases} \quad (\text{I-2.37})$$

L'équation du second degré en E s'écrit maintenant :

$$E^2 \cdot (E_3) + E \cdot (-2E_0 + E_1) + (E_2) = 0 \quad (\text{I-2.38})$$

et son déterminant :

$$\Delta = (-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2.E_3 \quad (\text{I-2.39})$$

Cette équation admet deux racines réelles, qui sont les valeurs de l'énergie permises pour les électrons p_z du graphène :

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{-(-2E_0 + E_1) \pm \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2.E_3}}{2E_3} \quad (\text{I-2.40})$$

On choisit ici le nombre de voisins à prendre en compte. Dans la structure en "nid d'abeille" du graphène, la distance entre premiers voisins est bien plus petite que la distance entre voisins d'ordre supérieur :

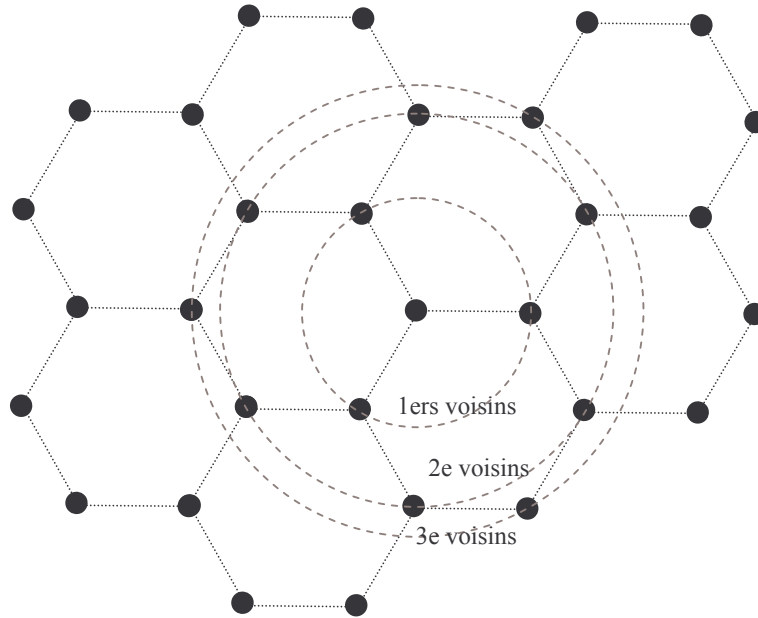


Fig.I-2.1 – Disposition des différents voisins dans le graphène.

L'interaction avec les voisins d'ordre deux ou plus peut ainsi être négligée ; on bornera les calculs aux seuls premiers voisins, ce qui fait intervenir les trois approximations suivantes :

①

L'énergie H_{AA} devient une constante, puisque les premiers voisins d'un atome **A** ne peuvent être que des atomes **B** et inversement (N est le nombre de mailles élémentaires dans le cristal) :

$$\begin{aligned}
 H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_n \sum_{n''} \langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_{n''})} \rangle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{n''} - \vec{R}_n)} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} | H | \phi_{(\vec{r}-\vec{R}_n)} \rangle
 \end{aligned}$$

soit :

$$H_{AA} = \varepsilon_{2p} \tag{I-2.41}$$

- ② L'interaction entre atomes **A** et **B** ne se fait qu'avec les mailles voisines, localisées en $-\vec{a}_1$, $-\vec{a}_2$ et $(-\vec{a}_1 - \vec{a}_2)$:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_n \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \cdot \left\langle \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r} - (\vec{R}_m - \vec{a}_B))} \right\rangle$$

$$H_{AB} = \gamma_0 \cdot \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \quad (\text{I-2.42})$$

avec :

$$\gamma_0 = \left\langle \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n)} \left| H \right| \phi_{(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{a}_i)} \right\rangle$$

- ③ De la même manière :

$$S_{AB} = s_0 \cdot \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \quad (\text{I-2.43})$$

avec :

$$s_0 = \left\langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_n) \left| \phi(\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{a}_i) \right. \right\rangle$$

On recalcule donc les E_0 , E_1 , E_2 et E_3 ; et en introduisant la fonction :

$$f_{(\vec{k})} = \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)} \right) \quad (\text{I-2.44})$$

$$f_{(\vec{k})} = 3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2))$$

on trouve :

$$\begin{cases} E_0 = \varepsilon_{2p} \\ E_1 = 2\gamma_0 \cdot s_0 \cdot f_{(\vec{k})} \\ E_2 = \varepsilon_{2p}^2 - \gamma_0^2 \cdot f_{(\vec{k})} \\ E_3 = 1 - s_0^2 \cdot f_{(\vec{k})} \end{cases} \quad (\text{I-2.45})$$

En réécrivant l'expression (I-2.40) avec ces nouvelles notations, on obtient ainsi l'expression finale de l'énergie des électrons p_z dans le graphène :

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \mp \gamma_0 \cdot \sqrt{f(\vec{k})}}{1 \mp s_0 \sqrt{f(\vec{k})}} \quad (\text{I-2.46})$$

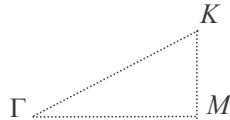
2-2.d Remarques

L'utilisation de cette méthode introduit des approximations qui ne se justifient pas pour n'importe quel réseau cristallin. Notamment, le fait de ne considérer que les premiers voisins est approprié pour le graphène pour les raisons évoquées ci-dessus ; pour un réseau cubique par exemple, cette démarche se révélerait trop grossière car la distance aux seconds voisins n'est qu'un peu plus grande que celle aux premiers voisins, et l'énergie qui en découlerait serait erronée.

De plus, l'expression de l'énergie (I-2.46) obtenue dépend expressément des vecteurs de base choisis au départ pour décrire la maille, puisqu'il est évident qu'une base différente ne donnera pas les mêmes vecteurs directeurs pour localiser les mailles contenant les plus proches voisins dans les expressions (I-2.42) et (I-2.43), et donc pas la même fonction $f(\vec{k})$. Il faut donc bien prendre garde à toujours travailler selon ces vecteurs pour appliquer cette formule de l'énergie.

2-3 Représentation de l'énergie suivant les points de haute symétrie à l'aide d'un programme FORTRAN

Partant de l'expression de l'énergie, nous avons représenté la structure de bande du graphène suivant ses points de haute symétrie, en fait ceux délimitant la zone de Brillouin irréductible. Ces points sont chacun caractérisés par un vecteur \vec{k} , que l'on peut donc utiliser dans la formule établie. L'intérêt d'utiliser un chemin reliant les points de haute symétrie est que l'on est sûr de balayer ainsi toutes les valeurs possibles de l'énergie, et donc d'obtenir un graphe représentatif de la structure électronique du solide.



Pour réaliser un tel diagramme, nous avons composé un programme FORTRAN qui calcule la valeur de l'énergie pour différents points du chemin $K \longrightarrow \Gamma \longrightarrow M \longrightarrow K$, et retranscrit ces valeurs dans un fichier sous forme d'un tableau. La structure du programme est la suivante (le programme complet est reporté dans l'Annexe C, programme I-2-1) :

- * Déclaration des variables et constantes utilisées
- * Définition des vecteurs du réseau réel : \vec{a}_1 et \vec{a}_2
- * Définition des vecteurs du réseau réciproque \vec{b}_1 et \vec{b}_2 d'après l'expression de ceux du réseau réel ; on pourra ensuite exprimer plus facilement les coordonnées de \vec{k} en fonction de celles de \vec{b}_1 et \vec{b}_2 .
- * Définition des directions dans la zone de Brillouin irréductible : vecteurs $\vec{K\Gamma}$, $\vec{\Gamma M}$ et \vec{MK} , afin de les décomposer en plusieurs petits segments et d'en calculer les énergies
- * Définition des différents \vec{k} suivant ces directions ; ceci a nécessité l'utilisation de boucles qui ont posé quelques problèmes
- * Ecriture des données dans un fichier appelé **BAND_STRUCTURE** ; ce fichier liste les coordonnées qui vont être utilisées dans le graphe : norme(i) est la coordonnée x , et les deux valeurs de l'énergie qui seront représentées suivant y
- * Définition de la formule de l'énergie ; elle est traitée par le compilateur FORTRAN comme une fonction du vecteur \vec{k} défini ci-dessus

Le fichier **BAND_STRUCTURE** créé par ce programme peut ensuite être traité par un logiciel tel que xmgrace, qui va se charger de tracer l'énergie (les deux dernières colonnes) en fonction de \vec{k} (=norme(i), la première colonne du fichier).

BAND STRUCTURE OF GRAPHENE

using $\epsilon_{2p}=0$, $\gamma=-3$, $s=0$

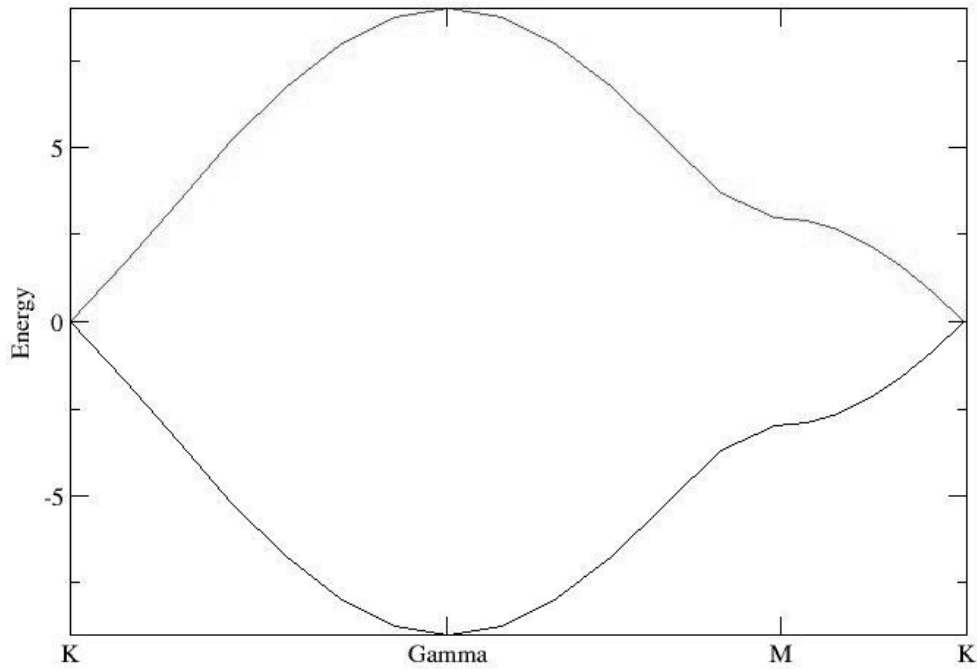


Fig.I-2.2 - Structure de bande des électrons p_z du graphène en choisissant $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma = -3$ et $s = 0$.

Nous avons tracé le diagramme en prenant comme paramètres expérimentaux $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma = -3$ et $s = 0$, utilisés dans la littérature^[1,2].

Nous avons vu en présentant le graphite que la distance entre les plans ($c = 6,7079 \text{ \AA}$) est beaucoup plus grande que la distance entre atomes du même plan ($a = 2,4612 \text{ \AA}$), et qu'il n'y a pas de recouvrement d'orbitales entre les plans. L'expression de l'énergie obtenue ici en considérant un plan de graphène isolé correspond donc également avec une très bonne approximation à celle du graphite pris dans son ensemble.

La structure des bandes π (des électrons p_z) suffit à établir le caractère métallique du graphite, puisqu'elle ne présente pas de gap. En réalité il s'agit d'un semi-métal, ce qui serait démontré par le tracé des bandes σ . Nous n'avons pas eu le temps de finaliser les calculs en liaisons fortes, mais nous avons tracé la structure totale via PAW qui est une méthode all-electron et qui intègre donc toutes les bandes de façon intrinsèque.

3 La méthode PAW et son application au graphite

3-1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

3-1.a Principes

D'ordinaire en physique quantique, la fonction d'onde Ψ sert de base à l'étude du système. Le premier postulat indique qu'elle doit contenir toute l'information, et qu'on en déduit ensuite la valeur de chaque observable A à laquelle est associée l'opérateur \hat{A} , soit si la fonction d'onde est considérée normée :

$$A = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad (\text{I-3.1})$$

Il est intéressant de faire intervenir ici la notion de fonctionnelle : de même qu'une fonction associe un scalaire à un scalaire, une fonctionnelle associe un scalaire à une fonction :

Fonction : $f_{(x)} = y$

Fonctionnelle : $F_{[f(x)]} = y$

Les observables sont ainsi des *fonctionnelles de la fonction d'onde*. L'énergie par exemple, à laquelle on s'intéresse invariablement dans tout problème de physique, est une fonctionnelle de la fonction d'onde.

Pour une particule se déplaçant dans un potentiel $v(\vec{r}_i)$, son hamiltonien s'écrit comme la somme de son énergie potentielle et de son énergie cinétique :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}_i) \quad (\text{I-3.2})$$

Si l'on s'intéresse à une molécule ou à un solide comme c'est le cas ici, plusieurs électrons cohabitent, et le problème se complique : l'hamiltonien ne s'écrit pas comme la somme des hamiltoniens individuels, il faut lui ajouter un terme d'interaction coulombienne entre les électrons :

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{I-3.3})$$

Hohenberg et Kohn ont eu l'idée d'utiliser la densité $n(\vec{r})$ pour exprimer l'interaction coulombienne $U(\vec{r})$, qui devient ainsi un *potentiel effectif*. La densité n'est alors plus une simple observable, mais est élevée au statut d'observable fondamentale pour décrire le système, et toutes les autres observables vont devenir des fonctionnelles de la densité.

Conceptuellement, un premier problème semble se poser : lorsqu'on s'intéresse à un solide, la fonction d'onde est une fonction de N variables : $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, et l'expression d'une observable telle qu'elle est écrite dans l'équation (I-3.1) passe par l'intégration de cette fonction d'onde sur tout l'espace ; en faisant cette opération on perd de l'information, puisqu'on passe de la fonction d'onde censée décrire complètement le système à une observable particulière, qui n'est plus fonction que d'une seule variable, $n(\vec{r})$ s'il s'agit de la densité. Si l'on tente de réaliser le chemin inverse, il apparaît qu'on ne peut remonter à la fonction d'onde en ne connaissant qu'une observable. On peut faire ici l'analogie avec une courbe : il est connu que si on l'intègre, on obtiendra la surface contenue sous la courbe ; mais si on ne connaît que la surface, il est impossible d'en déduire la forme de la courbe.

En réalité, cette difficulté est levée si l'on considère le système étudié à l'état fondamental. Cette hypothèse suffit à combler la perte d'information due à l'intégration, et il s'agit là d'un concept très fort introduit par la DFT : à l'état fondamental, la fonction d'onde $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ équivaut à la densité $n_0(\vec{r})$. Autrement dit, une fonction d'une seule variable contient autant d'informations sur le système qu'une fonction de N variables ! Ceci constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn, que nous verrons plus en détail.

Malheureusement, si la DFT autorise en théorie d'obtenir la fonction d'onde à partir de la densité, en réalité cette opération est impossible à effectuer. Le calcul de la densité elle-même est une tâche extrêmement complexe en elle-même à mettre en œuvre, et requiert des approximations que nous discuterons par la suite.

La DFT introduit un point sur lequel il est important de s'arrêter : elle remplace le terme d'interaction coulombienne entre les électrons par un potentiel effectif qui est une fonctionnelle de la densité. Ainsi d'un problème à N corps, on se ramène à un problème à un corps (un électron) se déplaçant dans ce potentiel effectif. La DFT est donc clairement une méthode de résolution numérique du problème à N corps.

3-1.b Le théorème de Hohenberg et Kohn et ses conséquences

Hohenberg et Kohn ont introduit leur théorème en 1964^[7], à l'aide d'une démonstration par l'absurde : prenons deux potentiels différents, V_1 et V_2 , issus de la même densité de charges $n(\vec{r})$; on construit alors deux hamiltoniens différents H_1 et H_2 , ayant deux fonctions propres différentes Ψ_1 et Ψ_2 . Par suite, on applique le principe variationnel :

$$\begin{aligned}
 E_1 &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\
 E_1 &< \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle - \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \\
 E_1 &< E_2 - \int d^3\vec{r} \cdot n(\vec{r}) \left(V_{1(\vec{r})} - V_{2(\vec{r})} \right)
 \end{aligned} \tag{I-3.4}$$

et de même pour E_2 :

$$\begin{aligned}
 E_2 &< \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \\
 E_2 &< \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle - \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \\
 E_2 &< E_1 + \int d^3\vec{r} \cdot n(\vec{r}) \left(V_{1(\vec{r})} - V_{2(\vec{r})} \right)
 \end{aligned} \tag{I-3.5}$$

ce qui aboutit à la contradiction notoire que $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$; pour une densité donnée il ne peut donc correspondre qu'un et un seul potentiel, d'où l'énoncé du théorème :

Le potentiel extérieur de l'état fondamental
est une fonctionnelle de la densité $n_0(\vec{r})$.

(I-3.6)

Par voie de conséquence, l'hamiltonien complet et ses fonctions propres sont des fonctionnelles de la densité. Ce théorème a plusieurs conséquences, à la fois conceptuelles et sur la forme que vont prendre les équations. Tout d'abord, puisque la fonction d'onde de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité, il en va de même de toutes les observables du système ; ainsi l'équation (I-3.1) devient :

$$A_{[n_0]} = \langle \Psi_{[n_0]} | \hat{A} | \Psi_{[n_0]} \rangle \tag{I-3.7}$$

En particulier, l'énergie devient une fonctionnelle de la densité :

$$E_{[n_0]} = \langle \Psi_{[n_0]} | H | \Psi_{[n_0]} \rangle \quad (\text{I-3.8})$$

avec la propriété particulière d'être toujours inférieure à l'énergie pour une autre densité donnée, puisqu'il s'agit de l'état fondamental :

$$E_{[n_0]} \leq E_{[n]} \quad (\text{I-3.9})$$

Cette propriété équivaut au principe variationnel habituel, et est tellement importante qu'on s'y réfère souvent comme le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

L'opérateur associé à l'énergie, autrement dit l'hamiltonien, doit conséquemment s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de fonctionnelles de la densité. Or, il est facile de voir que l'énergie cinétique T et le potentiel d'interaction coulombienne $U_{(\vec{r})}$ entre électrons ne vont dépendre que de la densité ; elles sont donc appelées fonctionnelles universelles. Par contre, le potentiel atomique $V_{(\vec{r})}$ dans lequel se déplace notre électron va clairement dépendre de la répartition des atomes dans le réseau, autrement dit du choix du potentiel considéré ; il ne s'agit donc pas d'une fonctionnelle universelle, et il s'écrit dans chaque élément de volume comme le produit de la densité d'électrons et du potentiel créé par un atome :

$$V_{[n_0],(v_{(\vec{r})})} = \int d^3 \vec{r} \cdot n_0(\vec{r}) \cdot v(\vec{r}) \quad (\text{I-3.10})$$

Ainsi, l'hamiltonien (I-3.3) et l'énergie (I-3.6) vont se réécrire :

$$\begin{cases} H_{[n_0]} = \hat{T}_{[n_0]} + \hat{U}_{[n_0]} + \hat{V}_{[n_0],(v_{(\vec{r})})} \\ E_{[n_0]} = T_{[n_0]} + U_{[n_0]} + V_{[n_0],(v_{(\vec{r})})} \end{cases} \quad (\text{I-3.11})$$

Les équations (I-3.11) disent tout sur le système. Connaissant la densité électronique, on en déduit l'expression de l'hamiltonien monoélectronique, et nous nous retrouvons dans le cas habituel de la minimisation de l'énergie $E_{[n_0]}$. La DFT apparaît donc comme un moyen simple d'obtenir l'énergie du système.

Dans la pratique, plusieurs problèmes se posent. Deux questions peuvent se poser pour une densité donnée : comment savoir si elle est bien issue d'une fonction d'onde à N corps (problème de N -représentabilité), et comment savoir si c'est bien la densité de l'état fondamental (problème de v -représentabilité) ? Ces deux problèmes ont trouvé des réponses qui corroborent le théorème de HK. Néanmoins, la densité électronique d'un solide n'est absolument pas triviale à obtenir, et par conséquent les expressions des énergies cinétique et potentielle non plus.

3-1.c Les équations de Kohn-Sham

Dans la pratique, la minimisation de la fonctionnelle d'énergie en elle-même n'est pas la manière la plus simple de procéder, car elle est longue et fastidieuse à réaliser numériquement. Une méthode rapide et assez répandue de procéder est l'approche de Kohn et Sham, qui consiste à ne pas travailler qu'avec la densité, mais à réintroduire des fonctions d'onde particulières.

Pour les faire apparaître, on décompose tout d'abord l'énergie cinétique T en deux composantes :

$$T_{[n]} = T_{s[n]} + T_{c[n]} \quad (\text{I-3.12})$$

La première, $T_{s[n]}$, est la simple somme des énergies cinétiques individuelles des particules comme si elles n'interagissaient pas ; on l'exprime en fonction des orbitales individuelles ϕ_i :

$$T_{s[n]} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int d^3 \vec{r} \cdot \phi_i^* \cdot \nabla^2 \phi_i \quad (\text{I-3.13})$$

Elle est donc une fonctionnelle de ces orbitales, qui sont elles-mêmes fonctionnelles de la densité :

$$T_{s[n]} = T_s[\{\phi_{i[n]}\}] \quad (\text{I-3.14})$$

La seconde, appelée énergie de corrélation $T_{c[n]}$, est l'ajustement qui permet de prendre en compte les accélérations dues aux interactions coulombiennes des particules entre elles ; on ne connaît pas son expression analytique exacte, on sait juste qu'elle va dépendre de la densité.

D'autre part, on décompose de la même manière le potentiel atomique :

$$U_{[n]} = U_{H[n]} + U_{XC[n]} \quad (\text{I-3.15})$$

Le premier terme $U_{H[n]}$ est le potentiel de Hartree :

$$U_{H[n]} = \frac{q^2}{2} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}) \cdot n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I-3.16})$$

Et le second terme apporte la correction du potentiel d'échange et des corrélations entre les électrons ; on ne sait exprimer analytiquement que la partie potentiel d'échange, qui est donnée par le recouvrement entre orbitales voisines :

$$U_{XC[n]} = \frac{-q^2}{2} \sum_{j,k} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{\phi_j^*(\vec{r}) \cdot \phi_k^*(\vec{r}') \cdot \phi_j(\vec{r}) \cdot \phi_k(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I-3.17})$$

L'énergie totale du système (I-3.9) peut ainsi se réécrire :

$$E_{[n]} = T_s[\{\phi_{i[n]}\}] + U_{H[n]} + V_{[n]} + E_{XC[n]} \quad (\text{I-3.18})$$

où l'on a regroupé les termes d'échange et de corrélation sous un seul terme $E_{XC[n]}$; il est en général très petit devant les autres, et la difficulté de la modélisation passera en partie par une approximation correcte de son expression.

On cherche à minimiser l'énergie, donc à annuler la dérivée par rapport à la densité :

$$\frac{\delta E}{\delta n} = 0 = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta V}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \quad (\text{I-3.19})$$

ce qui équivaut, en passant aux potentiels, à :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + v_H(\vec{r}) + v_S(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I-3.20})$$

où $v(\vec{r})$ est le potentiel externe dans lequel se meut l'électron, $v_H(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction coulombienne de Hartree, et $v_{XC}(\vec{r})$ le potentiel d'échange-corrélation. Si les particules n'interagissaient pas entre elles, cette équation deviendrait :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n} + v_S(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I-3.21})$$

où $v_S(\vec{r})$ est le potentiel effectif auquel est soumis un électron individuel, appelé potentiel de Kohn-Sham. On remarque que si l'on prend ce potentiel égal au potentiel réel, c'est-à-dire si l'on pose :

$$v_S(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{I-3.22})$$

alors les équations (I-3.18) et (I-3.19) admettent évidemment les mêmes solutions. Dans l'équation aux valeurs propres pour chaque orbitale individuelle, ne subsiste alors que le potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_S(\vec{r}) \right] \cdot \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \cdot \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-3.23})$$

Partant d'une densité fictive au départ, on peut calculer la forme de la fonction d'onde en résolvant (I-3.21) ; puis utilisant ce résultat, on peut recalculer une nouvelle expression de la densité :

$$n(\vec{r}) \equiv n_S(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I-3.24})$$

Il s'agit là d'une méthode auto cohérente : par itérations successives, on va ajuster la densité jusqu'à ce qu'elle converge vers une expression donnée, pour pouvoir ensuite calculer l'énergie cinétique des particules n'interagissant pas $T_S[\{\phi_{i[n]}\}]$. Les trois équations de base de cette méthode, (I-3.22), (I-3.23) et (I-3.24) sont appelées équations de Kohn-Sham.

L'expression de l'énergie (I-3.18) devient après avoir appliqué cette méthode :

$$E_{[n_0]} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \underbrace{\frac{q^2}{2} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{n_0(\vec{r}) \cdot n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{\text{Hartree}} \quad (\text{I-3.25})$$

$$- \underbrace{\int d^3 \vec{r} \cdot v(\vec{r}) \cdot n_0(\vec{r})}_{\text{potentiel extérieur}} + \underbrace{E_{XC[n_0]}}_{\text{échange corrélation}}$$

L'application de la DFT revient à résoudre les équations de Kohn-Sham dans le potentiel effectif (I-3.22). Basiquement, deux types de fonctions d'onde ϕ_i peuvent être choisies comme base, suivant le type de méthode utilisée :

- ☞ les fonctions d'onde fixes, ne dépendant pas de l'énergie, sont utilisées dans les approches type Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) ou Orthogonalised Plane Waves (OPW)
- ☞ les fonctions d'onde dépendant de l'énergie sont utilisées dans les méthodes de type Augmented Plane Waves (APW) ou Korriga-Kohn-Rostoken (KKR)

D'autres méthodes de résolution ont vu le jour, utilisant des fonctions de base linéarisées autour d'une énergie de référence, donnant naissance à l'approximation de la densité locale (LDA) que nous nous apprêtons à traiter, comme les méthodes Linear Muffin Tin Orbitals (LMTO), Linear Augmented Plane Waves (LAPW) ou encore celle que nous étudierons plus loin, la méthode Projector Augmented Waves (PAW).

3-1.d Les approximations de la DFT

Plusieurs approximations ont été introduites lors de l'établissement de la DFT. Tout d'abord, rappelons qu'elle ramène le problème à N corps, à l'étude d'un problème à un seul corps évoluant dans un potentiel effectif. Ensuite on interprète, dans les équations de Kohn-Sham, les ε_i comme des énergies et les ϕ_i comme de véritables fonctions d'onde, et on les traite comme tels ; cette approximation, uniquement conceptuelle, n'est pas très grave au regard des succès tant qualitatifs que quantitatifs de la DFT.

Une autre approximation relève des méthodes utilisées pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (I-3.21), que nous discuterons plus loin. Enfin, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} n'est pas connue analytiquement ; on doit l'approximer empiriquement suivant le système étudié.

3-2 L'approximation de la densité locale (LDA)

La DFT nous a permis d'exprimer l'énergie du système sous la forme (I-3.25), dans laquelle l'énergie de Hartree est connue, ainsi que le potentiel extérieur, tandis que l'approche de Kohn-Sham a permis d'établir l'expression de l'énergie cinétique (I-3.13). Reste à établir la valeur de l'énergie d'échange-corrélation. Comme elle n'est pas connue analytiquement, on utilise une nouvelle approximation, celle de la densité locale (LDA).

3-2.a Première approche

L'énergie cinétique par unité de volume dans un gaz d'électrons libres, homogène et de densité n , est donnée par la distribution de Thomas-Fermi :

$$t_{s[n]}^{hom} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \cdot n^{5/3} \quad (\text{I-3.26})$$

L'approximation de la densité locale consiste à utiliser de la même façon cette énergie pour un gaz inhomogène de densité $n(\vec{r})$:

$$t_{s[n]}^{inhom} \approx t_{s[n]}^{hom} = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \cdot n(\vec{r})^{5/3} \quad (\text{I-3.27})$$

et à la reporter ensuite dans le calcul de l'énergie cinétique totale du système :

$$T_{s[n]}^{LDA} = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(3\pi^2\right)^{2/3} \cdot \int d^3\vec{r} \cdot n^{5/3} \quad (\text{I-3.28})$$

Il est apparu que cette approximation pour l'énergie cinétique est trop grossière, et conduit à de mauvais résultats ; c'est pourquoi la méthode de Kohn et Sham lui est privilégiée. En revanche, cette approche se révèle très fructueuse si on l'applique à l'énergie d'échange du système, qui est connue pour un gaz homogène d'électrons :

$$e_{X[n]}^{hom} = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \cdot n^{4/3} \quad (\text{I-3.29})$$

Si l'on fait l'approximation que cette énergie volumique est la même dans un solide, alors nous avons une expression pour l'énergie d'échange :

$$E_{X[n]}^{LDA} = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \int d^3\vec{r} \cdot n^{4/3} \quad (\text{I-3.30})$$

Malheureusement, cette méthode est beaucoup plus complexe à réaliser pour l'énergie de corrélation, car la détermination de cette énergie pour un gaz homogène d'électrons est un problème à N -corps très complexe à résoudre en lui-même. Néanmoins, des approches numériques de type Monte-Carlo Quantique (QMC) permettent d'obtenir des résultats satisfaisants, et sont utilisés dans la plupart des programmes actuels.

3-2.b Fonctionnelles semi locales

Afin de prendre en compte les inévitables variations de la densité dans un solide, plusieurs approches mettant en jeu le gradient de la densité $\nabla n(\vec{r})$ ont été mises en place. C'est le cas notamment de l'approche GEA (Gradient Expansion Approximation), qui ajuste les expressions des énergies cinétique et d'échange grâce au gradient, respectivement :

$$T_{s[n,\nabla n]}^{GEA} = T_{s[n]}^{LDA} + \frac{\hbar^2}{8m} \int d^3\vec{r} \cdot \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} \quad (\text{I-3.31})$$

et

$$E_{X[n,\nabla n]}^{GEA} = E_{X[n]}^{LDA} - \frac{10q^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \cdot \int d^3\vec{r} \cdot \frac{|\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})^{4/3}} \quad (\text{I-3.32})$$

Le terme de droite est la correction en gradient du premier ordre. Malheureusement ceci n'améliore pas de beaucoup les résultats donnés par la LDA seule, et la prise en compte des corrections d'ordres supérieurs allonge les calculs de façon trop considérable pour être entreprenables. D'où l'idée de passer par des expressions de type gradient généralisé (GGA), faisant intervenir une fonction particulière de la densité et du gradient qui va rester à construire :

$$E_{XC}^{GGA}[n, \nabla n] = \int d^3 \vec{r} \cdot e(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad (\text{I-3.33})$$

Ainsi, les différents types de GGA différeront par le choix de la fonctionnelle $e(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$, là où les méthodes de type GEA ne pouvaient différer que par l'ordre du terme de correction. Les approximation GGA la plus utilisée en physique est PBE (basée sur la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996) ; et la méthode Meta-GGA qui, en plus de se baser sur la densité et son gradient, font intervenir l'énergie cinétique de Kohn-Sham (I-3.11), donnant $E_{XC}^{GGA}[n, \nabla n, \tau]$.

3-3 La méthode PAW

3-3.a Principe des méthodes dites pseudo potentiel

Le potentiel réel existant dans un solide étant très compliqué à modéliser, des approximations sont nécessaires afin de rendre compte des énergies qui y sont possibles. Pour la plupart des composés, on a recours à l'approximation du cœur gelé, qui stipule que les orbitales électroniques de cœur des atomes dans le solide sont les mêmes que pour des atomes isolés. Les états interstitiels de valence et de conduction, en revanche, sont fortement modifiés, et c'est leur structure qui va nous intéresser.

Partout dans le solide, les fonctions d'onde réelles sont remplacées par la superposition d'un certain nombre d'ondes planes ; plus on prend en compte des ondes planes d'énergie élevée, et mieux leur somme correspond à la fonction d'onde réelle dans les zones interstitielles. Il en va de même pour le pseudopotentiel, qui correspond très bien au potentiel réel existant entre les atomes.

Dans les régions proches du noyau par contre, la pseudo fonction d'onde ne collera pas du tout avec la fonction d'onde réelle. Ce dernier point implique que dans les méthodes pseudo potentiel simples, on n'a pas accès à la fonction d'onde près des noyaux, la modélisation se bornant aux états interatomiques. Les états au voisinage des noyaux seront les mêmes que ceux pour des atomes isolés.

Les méthodes de ce type nécessitent le choix arbitraire du rayon du cœur r_c , et l'utilisation des conditions de continuité de la pseudo fonction d'onde et de sa dérivée sur les surfaces de toutes les sphères de rayon r_c entourant les noyaux. Le fait que cette continuité doive être satisfaite sur une surface infiniment étroite implique une grande sensibilité des résultats au choix de r_c .

3-3.b Principe de la méthode PAW

Développée par Peter Blöchl, la méthode Projector Augmented Waves (PAW) est basée sur la DFT ; elle intègre différentes paramétrisations dans le cadre de la LDA. Contrairement aux méthodes de type pseudopotentiel, elle n'utilise aucune forme d'approximation pour représenter le potentiel cristallin, et ne souffre donc pas des inconvénients inhérents aux méthodes de type pseudopotentiel. Cela permet de mieux rendre compte des états électroniques de cœur, et impose des conditions de continuité moins strictes à la fonction d'onde.

La fonction d'onde peut ainsi être réécrite :

$$\left| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle + \left(\left| \Psi_{n\vec{k}}^1 \right\rangle - \left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}^1 \right\rangle \right) \quad (\text{I-3.34})$$

☞ $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la fonction d'onde réelle $\left| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle$ dans la région interstitielle

☞ $\left| \Psi_{n\vec{k}}^1 \right\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la pseudo fonction $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}^1 \right\rangle$ dans la région interstitielle

☞ $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}^1 \right\rangle$ est une pseudo fonction d'onde qui coïncide avec la pseudo fonction $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle$ dans les zones d'augmentation

Ainsi dans les zones d'augmentation, où $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}^1 \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle$ on peut écrire :

$$\left| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle = \left| \Psi_{n\vec{k}}^1 \right\rangle \quad (\text{I-3.35})$$

Et dans la région interstitielle, où $\left| \Psi_{n\vec{k}}^1 \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}}^1 \right\rangle$ on écrira :

$$\left| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle \quad (\text{I-3.36})$$

Le terme entre parenthèses dans l'équation (I-3.34) apporte une contribution nulle dans la région interstitielle ; il contient les modifications à apporter à la pseudo fonction d'onde $\left| \tilde{\Psi}_{n\vec{k}} \right\rangle$ dans la région d'augmentation pour décrire la fonction d'onde réelle $\left| \Psi_{n\vec{k}} \right\rangle$.

La pseudo fonction d'onde $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle$ dans les zones d'augmentation est développée sur une base d'onde planes $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$. On introduit des projecteurs $|\tilde{p}_i^a\rangle$ afin de déterminer les coefficients par rapport à la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle$:

$$|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}^1\rangle = \sum_{a,i} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_{n\bar{k}} \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle \quad (\text{I-3.37})$$

Il faut donc tout de même introduire un rayon r_c^a autour des noyaux, dans lequel il va falloir appliquer les projecteurs aux pseudo fonctions d'onde, qui seront dotés des propriétés suivantes :

☞ $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ varie lentement à l'intérieur des régions d'augmentation (contrairement aux fonctions d'onde réelles $|\phi_i^a\rangle$ qui varient très vite)

☞ $|\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle$ pour $r \geq r_c^a$

☞ $|\tilde{p}_i^a\rangle$ s'annule pour $r < r_c^a$

☞ $\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}$

L'expression de la fonction d'onde réelle peut ainsi être reformulée :

$$|\Psi_{n\bar{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle + \sum_{a,i} \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\Psi}_{n\bar{k}} \rangle (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \quad (\text{I-3.38})$$

L'avantage de la méthode PAW par rapport aux méthodes pseudo potentiel est qu'une fois le calcul de la pseudo fonction $|\tilde{\Psi}_{n\bar{k}}\rangle$ terminé, elle permet d'accéder à la fonction d'onde réelle au voisinage des noyaux grâce à la formule (I-3.38). De plus, le raccord entre les zones d'augmentation et la région interstitielle se fait de manière plus douce puisqu'elle a lieu dans une portion de l'espace, et non sur la surface d'une sphère ; les résultats sont donc moins sensibles au choix de r_c^a .

3-3.c Utilisation du programme PAW

Développé par Peter Blöchl, le programme PAW dont nous nous sommes servi utilise une méthode de calcul numérique récurrente en dynamique moléculaire, développée par Roberto Car et Michelle Parinello en 1985 : les noyaux, relativement lourds et peu mobiles, sont traités classiquement tandis que les électrons sont traités via le formalisme quantique. Cette méthode peut être vue comme une suite de calculs de structure électronique à intervalles de temps réguliers ; entre deux de ces calculs, les positions des noyaux sont légèrement modifiées en calculant le lagrangien classique du système :

$$L_{(\{\psi_k\}, \{R_K\})} = \frac{\mu}{2} \sum_k \dot{\psi}_k^2 + \sum_n \frac{M_n}{2} \dot{R}_n^2 - E_{tot}(\{\psi_i^k\}, \{R_K\}) + \sum_{k,l} (\Lambda_{kl} \langle \psi_k | \psi_l \rangle - \delta_{kl}) \quad (I-3.39)$$

où μ est une masse (fictive et relativement petite) associée à chacune des orbitales ψ_k , M_n est la masse du n -ième atome et R_n sa position ; E_{tot} est l'énergie totale du système, et le dernier terme est nécessaire pour satisfaire la condition d'orthogonalité de ψ_k (Λ_{kl} désigne les multiplicateurs de Lagrange). On résout ensuite l'équation de Lagrange :

$$\frac{\partial L}{\partial \psi_k} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_k} \right) = \vec{0} \quad (I-3.40)$$

qui donne les nouvelles positions des atomes, qui sont utilisées pour recalculer la densité et les orbitales électroniques en résolvant les équations de Kohn-Sham via le formalisme PAW, et ainsi de suite jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, lorsque l'énergie cinétique associée à la fonction d'onde devient nulle. Cette méthode présente l'avantage d'éviter des calculs qu'il faudrait faire converger à chaque étape, en faisant évoluer la fonction d'onde de manière dynamique, d'où l'appellation de méthode numérique pour la dynamique moléculaire. Les paramètres essentiels qui vont jouer sur la précision de la convergence seront :

- ☞ le nombre d'ondes planes prises en compte pour modéliser la fonction d'onde ; cela nécessite la définition d'une énergie de cut-off au-delà de laquelle les ondes planes ne seront pas prises en compte
- ☞ le nombre de projecteurs utilisés
- ☞ le nombre de vecteurs \vec{k} pris en compte ; cela se traduit dans le programme par un quadrillage de l'espace réciproque, définissant un certain nombre de points \vec{k}
- ☞ le type de paramétrisation utilisée pour l'énergie d'échange-corrélation

Le programme PAW utilise une structure de fichiers bien particulière qu'il nous a fallu appréhender. Avant de présenter les résultats obtenus, nous allons décrire brièvement les paramètres que nous avons manipulés dans ce programme, afin d'en comprendre l'utilité. Une description complète de la structure du programme est présentée dans le manuel de référence ^[8].

Le programme PAW utilise principalement deux fichiers d'entrée : un fichier **case.strc** qui concerne la structure du solide étudié, que l'on paramètre une fois pour toutes avant de lancer le programme, et un fichier **case.cntl** qui va servir à contrôler la progression et la convergence du programme (un exemple de chacun de ces fichiers est donné en Annexe C). Nous étudierons la manipulation de ce fichier dans cette section, les paramètres du fichier **case.strc** étant donné pour chaque cas étudié plus loin.

Pour mener à bien un calcul PAW, la marche à suivre est la suivante :

- ☞ Configurer le fichier de structure (case.strc) correctement ; on n'y retouchera pas par la suite
- ☞ Initialiser les paramètres du fichier de contrôle (case.cntl) :
 - - **START=T** : (True) indique que le calcul n'est pas encore commencé ; le programme PAW commencera alors les calculs avec une fonction d'onde complètement arbitraire
 - - **NSTEP=100** : nombre de pas de calcul effectués ; une centaine d'itérations mènent à une convergence approchée du calcul
 - - **DFT TYPE=81** : il s'agit du type de paramétrisation utilisée (voir plus loin)
 - - **EPWPSI=20** : valeur de l'énergie de cut-off en Rydberg ; toutes les ondes planes d'énergie inférieure seront prises en compte pour la modélisation de la fonction d'onde. Une valeur de départ de 20 Ry permet une convergence approchée du calcul
 - - **CDUAL=2** : facteur entre l'énergie de cut-off pour les ondes planes et celle pour la densité électronique (**EPWRHO = CDUAL * EPWPSI**) ; une valeur plus élevée de **CDUAL** signifie donc une meilleure précision sur la densité électronique

Les autres paramètres seront laissés par défaut comme dans le fichier exemple Prog.(I-3.3) de l'Annexe C ; le paramètre **FRIC** par exemple, introduit une force de frottement supplémentaire qui permet d'accélérer la convergence.

- ☞ Lancer le programme PAW ; les résultats du calcul sont stockés dans un fichier case.prot. Si au bout des 100 itérations la convergence n'est pas suffisante (l'énergie cinétique de la fonction d'onde **EKIN** n'est pas assez proche de zéro), alors il faut réécrire le fichier case.cntl en modifiant :
 - - **START=F** : (False) pour que le calcul reprenne avec la dernière fonction d'onde calculée (et non une fonction d'onde arbitraire)
- ☞ Une fois la convergence atteinte, augmenter l'énergie de cutoff **EPWPSI** et relancer le calcul (toujours avec **START=F**) ; si la valeur de l'énergie totale **ERHO** change significativement par rapport au résultat précédent, alors il faut recommencer le calcul en augmentant l'énergie de cut-off jusqu'à atteindre la valeur de l'énergie minimale (principe variationnel).
- ☞ Enfin, il faut faire converger le calcul avec la dernière énergie de cutoff **EPWPSI**, mais **CDUAL=4** afin d'avoir une meilleure précision sur la densité électronique.

- ☞ Une fois le calcul est définitivement convergé, les résultats peuvent être exploités pour modéliser la structure de bande ; pour cela, il faut de nouveau modifier le fichier **case.cntl** avec **NSTEP=1** et **ANALYSE OPTICS=T** ; ceci génère trois fichiers **case.optics_atoms**, **case.optics_lattice** et **case.optics_vofg** qui servent de fichier d'entrée au programme **exciton.x**. Ce dernier sert à diagonaliser l'hamiltonien pour un nombre donné de points \vec{k} afin de calculer l'énergie de toutes les bandes en ce point.
- ☞ Ce programme va ainsi générer un autre programme **band_structure.x**, qui va lui-même générer un fichier **BAND_STRUCTURE** exploitable ensuite sous xmgrace pour tracer la structure de bandes.

Toute cette procédure est relativement longue à opérer ; un tel calcul PAW peut prendre entre plusieurs heures et plusieurs jours à aboutir selon le nombre d'atomes par maille, et il faut bien prendre garde au cours des étapes à ne pas oublier un paramètre, sans quoi tout le calcul est à reprendre.

3-4 Résultats obtenus pour le graphite en utilisant le programme PAW

3-4.a *Ecriture du fichier de structure du graphite et influence des différents paramètres*

Le fichier **case.strc**, comme nous l'avons vu, sert à la description du solide à étudier. Le fichier que nous avons généré pour le graphite est reporté en Annexe C (Programme I-3.2), l'utilisation des paramètres principaux étant la suivante :

- ☞ **GENERIC LUNIT** : c'est un facteur multiplicatif ; tous les paramètres de maille entrés dans le fichier par la suite seront multipliés par ce facteur
- ☞ **OCCUPATIONS NBAND** : il s'agit du nombre d'états électroniques pour lequel le calcul sera fait ; il doit toujours être plus grand que le nombre réel d'états occupés. Le graphite comptant 8 électrons par maille, soit 16 bandes, on peut entrer 20 ici
- ☞ **KPOINTS DIV** : il s'agit du quadrillage de la maille élémentaire dans l'espace réciproque, suivant les 3 directions ; **4 4 2** par exemple, indique 4 divisions suivant \vec{b}_1 , 4 suivant \vec{b}_2 et 2 selon \vec{b}_3
- ☞ **LATTICE** : regroupe les coordonnées des trois vecteurs de base du réseau réel suivant une base cartésienne ; les neuf coordonnées sont écrites à la suite, exprimées en unités atomiques (en tenant compte du facteur **GENERIC LUNIT**)

- ☞ **SPECIES NAME** : on entre ici, pour chaque atome de la maille, le nom de l'espèce chimique (obligatoirement 2 caractères), le nombre d'électrons de valence **ZV** et la masse de l'atome **M**
- ☞ **ATOM NAME** : indique le nom de chaque atome de la maille, et ses coordonnées suivant une base cartésienne (toujours affublées du facteur **GENERIC LUNIT**)

Certains paramètres jouent pour beaucoup dans la précision des résultats obtenus. Les quatre principaux que nous avons déjà cités sont le nombre de points **KPOINTS**, le nombre de projecteurs **NPRO**, l'énergie de cut-off **EPWPSI** et le type de paramétrisation utilisée **DFT TYPE**. Nous n'avons eu le temps de tester que ces deux derniers, mais a priori les deux autres n'ont pas beaucoup d'influence sur les valeurs de l'énergie.

L'énergie de cut-off pour commencer, détermine le nombre d'ondes planes prises en compte pour la représentation de la fonction d'onde ; elle est donc garante de la "précision" sur la fonction d'onde. En comparant l'énergie **ERHO** convergée pour différents cut-off, il est facile de voir qu'au-delà d'une certaine énergie de cut-off la précision apportée est quasiment nulle. Cela signifie que la fonction d'onde peut être excellentement modélisée à partir d'un nombre fini d'ondes planes ; l'ajout d'ondes oscillant de plus en plus rapidement n'apporte rien de plus à sa modélisation. L'usage courant sera donc d'opérer le calcul avec une énergie de cut-off assez basse pour arriver assez rapidement à une approximation de l'énergie totale, puis de finir le calcul en augmentant le cut-off.

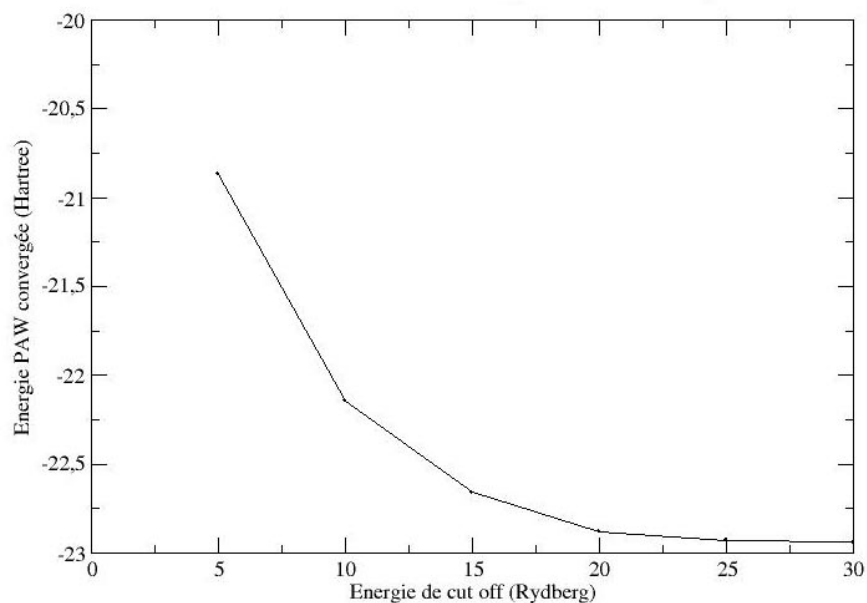


Fig.I-3.1 – Influence de l'énergie de cut-off sur la convergence de l'énergie totale (cas du graphite).

Le type de paramétrisation utilisée pour le calcul de l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la LDA est un paramètre à entrer dans le fichier **case.cntl** : **DFT TYPE=81** correspond à une paramétrisation sans correction de gradient de type Perdew et Zunger (Phys. Rev. B23, P5048, 1981), et **DFT TYPE=81** correspond à une paramétrisation avec correction de gradient de type GGA. Nous avons tracé la structure de bandes du graphite pour ces deux types de paramétrisation afin de les comparer. D'autres paramètres ont été changés entre temps, mais ils n'ont pas beaucoup d'influence sur les valeurs de l'énergie.

3-4.b Calcul de la structure de bandes du graphite avec PAW

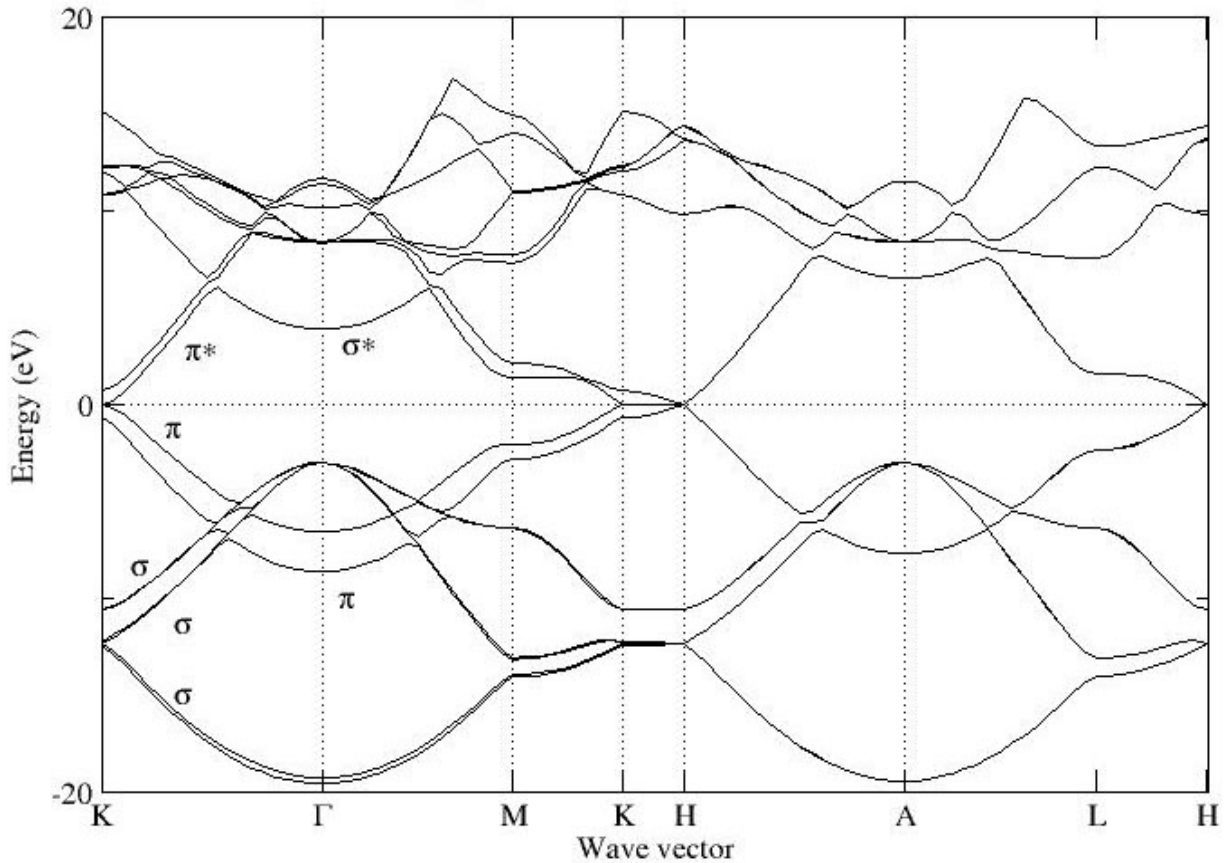


Fig.I-3.2 - Structure de bande du graphite calculé par PAW.
Paramétrisation sans correction de gradient de type Perdew &
Zunger (DFT TYPE=1) ; EPWPSI=20 Ry ; NPRO=1 1 1 ;
KPOINTS DIV=8 8 1.

Le tracé de cette structure de bandes fait apparaître les bandes σ du graphite, et permet donc d'établir son caractère semi-métallique dû au croisement des bandes σ et π .

Les bandes π sont différentes du résultat obtenu avec la méthode des liaisons fortes. En effet nous n'avions pris en compte qu'un seul feuillet de graphène, tandis qu'ici nous avons travaillé avec la structure complète du graphite, et donc plusieurs feuillets de graphène superposés, ce qui a pour conséquence de lever la dégénérescence de certaines bandes du fait des interactions de Van der Waals entre les feuillets.

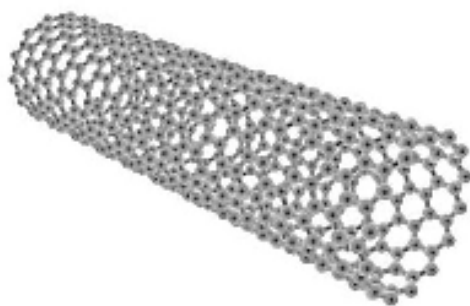
	R. Ahuja & al. 3(2s2p)3(3d)3(3s3p)	PAW DFT1	PAW DFT81	Expérimental
Bottom σ	-19,44	-19,5553	-19,9986	-20,6
	-19,13	-19,2315	-19,6887	
Bottom π	-8,57	-8,6108	-8,7431	-8,1 ^(a) , -8,5 ^(b)
	-6,51	-6,5551	-6,7064	-7,2 ^(a) , -5,7 ^(c) , -6,6 ^(b)
Top σ	-3,03	-3,0137	-3,1827	-4,6 ^(a) , -5,5 ^(b)
	-3,02	-3,0064	-3,1975	
	-3,01	-2,9881	-3,1371	
	-3,00	-2,9808	-3,1248	
Unoccupied σ^*	3,92	3,8765	4,073	
	8,27	8,3394	8,4915	6,9 ^(a)
	8,27	8,3500	8,5014	
	8,32	8,4055	8,5642	
	8,33	8,4161	8,5731	

Valeur des niveaux d'énergie au point Γ , calculées par PAW avec les deux paramétrisations différentes (DFT1 signifie paramétrisation sans correction de gradient de Perdew & Zunger, DFT81 signifie paramétrisation avec correction de gradient de type GGA), par comparaison avec les travaux de R. Ahuja & al.^[14] et aux valeurs expérimentales ((a) = Eberhardt & al. Phys. Rev. Letters 21, 200, 1981 ; (b) = Law & al, Phys. Rev. B 28, 5332, 1983 ; (c) = Bianconi & al, Phys. Rev. B 16, 5543, 1977).

La comparaison entre les calculs avec et sans correction de gradient montre qu'on atteint une valeur de l'énergie pour la première bande bien meilleure avec la correction de gradient que sans. En revanche les énergies des bandes supérieures ne donnent pas d'aussi bons résultats.

SECONDE PARTIE

LES NANOTUBES DE CARBONE



1 Présentation des nanotubes

Découverts par le professeur Iijima en 1991 dans les laboratoires NEC au Japon, à l'aide de techniques de microscopie électronique avancées, les nanotubes n'ont eu de cesse de faire l'objet de recherches un peu partout dans le monde. Dans ce TER nous nous sommes limités à l'étude des propriétés électroniques des nanotubes de carbone "single-walled" (SWNT) ; nous verrons qu'ils présentent à eux seuls une extrême variété de comportements. Les nanotubes "multi-walled" (MWNT) sont constitués de plusieurs SWNT enroulés les uns autour des autres.

1-1 Les différents procédés de fabrication des nanotubes

Le processus par lequel les nanotubes se forment n'est pas connu exactement. Tout ce que l'on sait, c'est qu'ils peuvent se former à partir d'une feuille de graphène qui se replierait sur elle-même. Plusieurs procédés ont été mis au point, avec toujours un problème de taille : les grappes produites embarquent toutes sortes de nanotubes, de différents diamètres et donc différentes propriétés électroniques. Tout le challenge consiste à développer un processus sélectif, qui engendrerait les nanotubes voulus, et en quantités industrielles qui plus est afin qu'ils soient compétitifs sur le marché vis-à-vis des semi-conducteurs classiques.

1-1.a La méthode CVD

De loin la plus répandue, la fabrication de nanotubes par CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à faire réagir du carbone en phase gazeuse avec un gaz carboné (méthane, monoxyde de carbone, acétylène) afin de donner des atomes de carbone libres, qui vont se déposer sur un substrat (en général un métal de transition tel que le fer, le nickel ou le cobalt). Dans les bonnes conditions de température et de pression, des nanotubes vont se former.

Cette méthode a l'avantage d'être relativement simple à réaliser, produit des nanotubes alignés les uns par rapport aux autres, et permet un bon contrôle du diamètre des nanotubes single-walled (SWNT). Néanmoins, elle présente l'inconvénient de donner des nanotubes single- et multi-walled, et ces derniers ne sont pas contrôlables. Evidemment dans un MWNT, si certains nanotubes sont semiconducteurs, il perdent tout leur intérêt s'il y a des nanotubes métalliques dedans aussi. Plusieurs méthodes différentes, basées sur la CVD, ont vu le jour afin de mieux contrôler ce genre de paramètres : Plasma enhanced CVD, Thermal CVD, Alcohol catalytic CVD, Vapor phase growth, Aero gel-supported CVD, Laser-assisted thermal CVD, et la méthode CoMoCat[®] qui semble assez prometteuse.

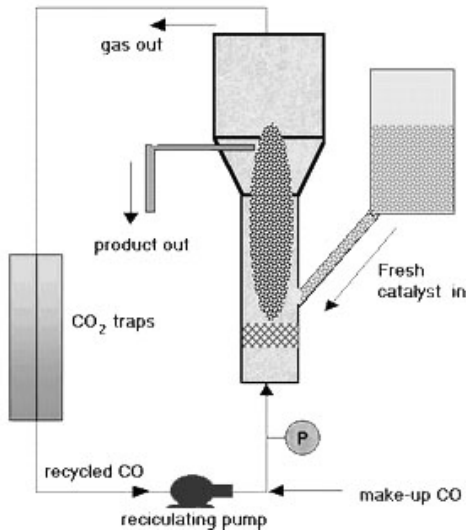


Fig.II-1.1 – La méthode CoMoCat®

Développée à la *School of Chemical Engineering and Material Science* à l'Université d'Oklahoma, la méthode CoMoCat® permet la production de nanotubes à plus grande échelle par la méthode CVD. C'est une méthode à haute sélectivité : le simple contrôle de la température permet de sélectionner un diamètre bien précis. Néanmoins, elle génère également des MWNT et ne permet donc pas une sélection absolue des nanotubes.

1-1.b La synthèse par décharge électrique ou abrasion laser

Développée en 1992 au Japon, la synthèse de nanotubes par décharge électrique (Arc discharge) consiste à utiliser cette fois un arc électrique entre deux électrodes de graphite pour produire les atomes de carbone volatiles, qui iront ensuite se déposer sur le substrat, ceci dans une chambre sous vide. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle produit également des MWNT dont on ne peut contrôler ni la qualité ni le diamètre, et que les SWNT formés sont relativement courts.

La méthode d'abrasion laser (Laser Abration), développée en 1995 à Smalley, consiste à envoyer des pulses lasers sur un morceau de graphite afin de le rendre volatil. Ce procédé permet un très bon contrôle du diamètre, produit des grappes de tubes relativement longues. Mais son énorme inconvénient est son coût puisqu'elle nécessite des lasers très puissants, et ne permet pas de fabriquer des nanotubes en grandes quantités.

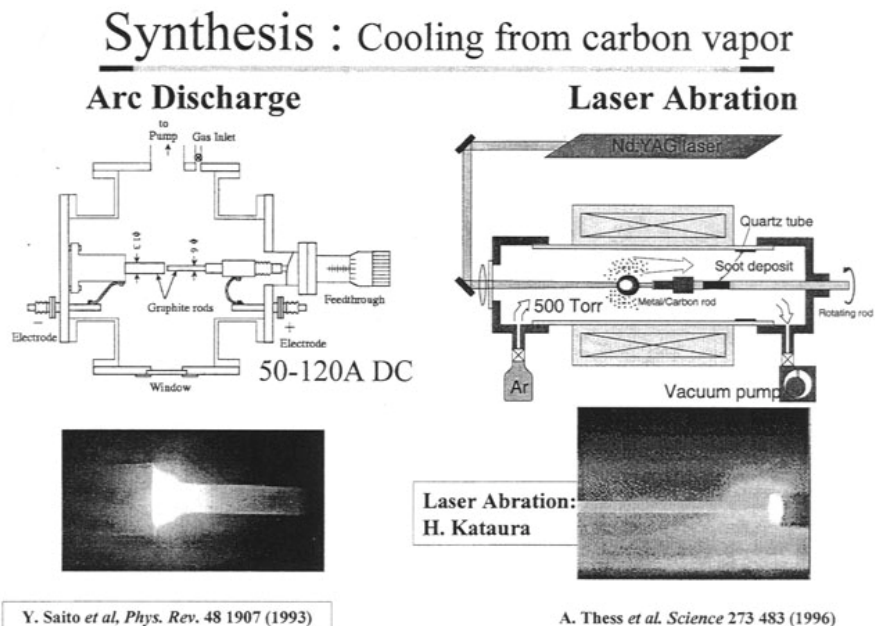


Fig.II-1.2 – Synthèse de nanotubes par décharge électrique et abrasion laser.

1-1.c La sélection des SWNT

Récemment, l'équipe du Watson Research Center d'IBM, état de New York, ont inventé un procédé qui permet de sélectionner les nanotubes semi-conducteurs : la construction destructive. En construisant un réseau de transistors avec les nanotubes produits (par CVD par exemple), les nanotubes jouant le rôle de canal entre la source et le drain, puis en appliquant une tension appropriée au drain, ils "désactivent" les nanotubes semi-conducteurs (en fait cela les rend isolants). Puis, ils appliquent une seconde tension appropriée entre les électrodes, détruisant ainsi les nanotubes conducteurs. Cette méthode n'en est pour l'instant qu'à ses débuts, mais ouvre une voie qui semble pouvoir être applicable à grande échelle, et permettre la fabrication en série de transistors à base de nanotubes.

1-2 Débouchés sur un nanomonde

1-2.a Nanolasers

Certains nanotubes sont semi-conducteurs. Alors, pourquoi ne pas les utiliser, comme les semi-conducteurs classiques, pour faire des lasers ? En principe, en introduisant des électrons et de trous de chaque côté du nanotube, en se rencontrant ils vont se recombinaison et émettre un rayonnement électromagnétique... L'équipe d'IBM a ainsi réussi à fabriquer ce qu'on peut considérer comme la plus petite lampe torche jamais créée, un nanotube qui émet dans l'infrarouge. Ces recherches ouvrent de nouvelles perspectives en terme de communication, que ce soit pour les réseaux ou pour le développement d'ordinateurs optiques.

1-2.b Nanoélectronique

L'électronique "classique", qui approche de l'échelle nanométrique, touche à ses limites ; en effet les matériaux que nous avons l'habitude de manipuler ne peuvent plus supporter la miniaturisation qu'impose l'augmentation en fréquence des composants.

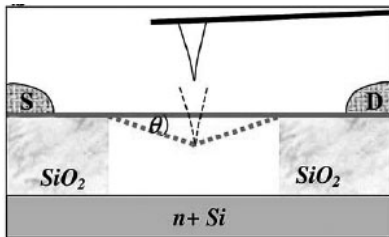
Ainsi les circuits imprimés en cuivre (tels que ceux des processeurs par exemple), qui sont logés dans le silicium, se trouvent de plus en plus proches les uns des autres. Or, deux métaux entre lesquels on place un isolant, cela ressemble à une capacité, ayant pour valeur :

$$C = \varepsilon \cdot \frac{S}{e} \quad (\text{II-4.1})$$

où S est la surface de contact, ε la constante diélectrique de l'isolant (également appelée k) et e son épaisseur. Lorsque les circuits sont suffisamment éloignés, cette épaisseur est très grande et la capacité associée peut être considérée nulle. La miniaturisation pose évidemment problème lorsque e devient très petit : un effet capacitif important apparaît dans les circuits, c'est-à-dire qu'une partie de l'énergie reste stockée aux bornes du diélectrique ; quand on fait traverser un courant dans les fils de cuivre, une partie est "absorbée" du fait de cette capacité parasite. Pour l'instant, on pallie à ce problème en utilisant des courants plus forts que s'il n'y avait pas d'effet capacitif, mais il est évident que cette voie ne pourra pas perdurer (sous des courants trop forts, les fils de cuivre trop fins fondraient), et qu'il faut trouver d'autres solutions. La surface de contact ne pouvant pas être beaucoup modulée, il est crucial de chercher de nouveaux matériaux de constante diélectrique beaucoup plus faible que le silicium (low- k dielectrics), et de les intégrer dans les circuits.

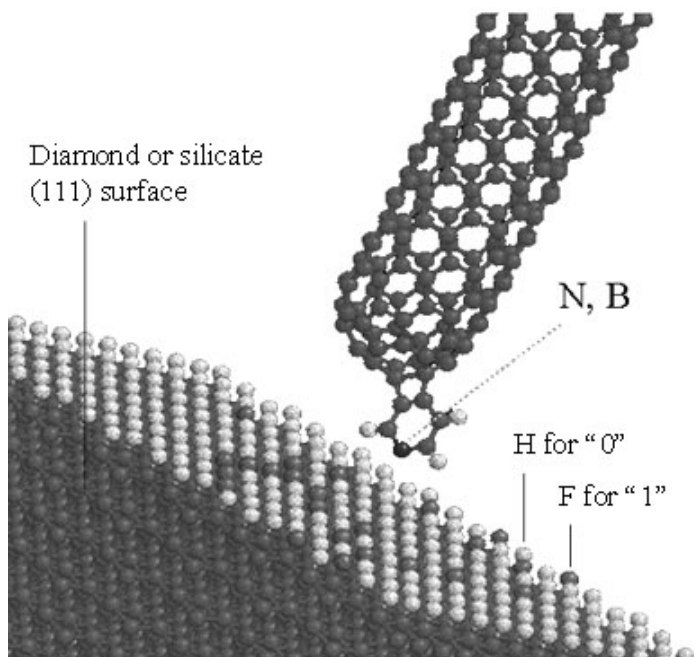
Autre problème, dans les transistors eux-mêmes l'oxyde de grille a lui aussi une certaine constante diélectrique, on lui associe donc une certaine capacité. Le problème est cette fois-ci inverse : si son épaisseur devient trop faible, un courant tunnel apparaît entre la grille et le substrat de silicium, rendant le transistor inutilisable. Pour éviter cet effet il faut donc des matériaux de haute constante diélectrique (high- k dielectrics).

Dans le cas des transistors, les nanotubes peuvent apporter une réponse alternative à la recherche de tels matériaux. Comment ? En jouant le rôle du canal liant la source au drain, et en remplaçant la tension de grille par une action mécanique.



Les nanotubes présentent des variations de leurs propriétés électroniques lorsqu'on leur fait subir des actions mécaniques telles que la torsion, l'élongation ou le pliage. Par exemple, un nanotube conducteur peut devenir isolant si on le plie ; le "coude" ainsi créé a l'effet d'un pincement. Exactement comme dans un transistor classique, on peut ainsi moduler le courant entre la source et le drain à l'aide non plus d'une tension de grille, mais d'une pointe qui plierait le nanotube.

1-2.c Nano-enregistrement



Le système ci-contre, inventé par la NASA, consiste à écrire les données sur un substrat à l'aide d'un nanotube au bout duquel est placée une sorte de "tête d'écriture" constituée d'un seul atome, d'azote ou de bore, capable de déposer ou d'absorber un atome d'hydrogène ou de fluor selon le potentiel qu'on lui applique. Un atome d'hydrogène représenterait ainsi un "zéro", tandis qu'un atome de fluor représenterait un "un" par exemple. Un tel système permettrait des densités de stockage de l'ordre de 10^{15} octets/cm², contre 10^8 au mieux avec les procédés commercialisés actuellement.

Reste évidemment le problème de la fabrication en série d'un tel dispositif, ainsi que sa vitesse de lecture/écriture.

1-3 Composition et structure d'un nanotube

Tout comme le graphite ou le diamant, les nanotubes que nous étudierons ici sont exclusivement composés d'atomes de carbone ; en fait, on peut les voir comme une feuille de graphène repliée sur elle-même selon une certaine direction, définie par un nouveau vecteur, qui est nécessairement une combinaison linéaire de \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$\vec{a}_\perp = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (n + m) \\ (-n + m) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-1.1})$$

où n et m sont des entiers positifs définissant le nanotube : on parle de nanotube (n,m) .

La norme de \vec{a}_\perp définit ainsi la circonférence du nanotube :

$$C_{(n,m)} = \|\vec{a}_\perp\| = a \cdot \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)} \quad (\text{II-1.2})$$

On en déduit facilement le rayon du tube :

$$R_{(n,m)} = \frac{C_{(n,m)}}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \cdot \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)} \quad (\text{II-1.3})$$

La direction orthogonale à \vec{a}_\perp définit l'axe du nanotube. On définit ainsi un vecteur de base \vec{a}_\parallel , qui va permettre de reproduire la maille élémentaire le long de cet axe. Ce vecteur doit donc également être une combinaison linéaire de \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , en plus de sa propriété d'orthogonalité avec \vec{a}_\perp :

$$\begin{cases} \vec{a}_\parallel = p \cdot \vec{a}_1 + q \cdot \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (p + q) \\ (-p + q) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{a}_\parallel \cdot \vec{a}_\perp = 0 \end{cases} \quad (\text{II-1.4})$$

Les nouveaux entiers p et q sont manifestement liés à n et m :

$$\begin{aligned} \frac{3a^2}{4}(n+m)(p+q) + \frac{a^2}{2}(-n+m)(-p+q) &= 0 \\ 3(np+nq+mp+mq) + (np-nq-mp+mq) &= 0 \\ 4np+2nq+2mp+4mq &= 0 \\ q &= -p \left(\frac{2n+m}{2m+n} \right) \end{aligned}$$

On introduit ici le plus grand commun diviseur à $(2n+m)$ et $(2m+n)$:

$$d = \text{pgcd} \{ (2n+m), (2m+n) \} \quad (\text{II-1.5})$$

et l'on a l'expression du vecteur de base selon l'axe du tube :

$$\vec{a}_{//} = \frac{2m+n}{d} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d} \vec{a}_2 = \frac{a}{2d} \cdot \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (m-n) \\ -3(m+n) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-1.6})$$

Un nanotube est donc une structure unidimensionnelle, ayant pour unique vecteur de base $\vec{a}_{//}$. On peut démontrer que la maille élémentaire contient $\frac{4(n^2+m^2+nm)}{d}$ atomes, ce qui peut vite devenir énorme lorsque le rayon du tube, soit n et m , augmentent.

Les vecteurs de base du réseau réciproque peuvent également être calculés :

$$\left\{ \begin{aligned} \vec{b}_{\perp} &= \frac{\pi}{a \cdot (n^2 + m^2 + nm)} \begin{pmatrix} \sqrt{3} \cdot (n+m) \\ (-n+m) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \vec{b}_{//} &= \frac{\pi d}{a (m^2 + n^2 + mn)} \begin{pmatrix} \frac{(m-n)}{\sqrt{3}} \\ -(m+n) \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \right. \quad (\text{II-1.7})$$

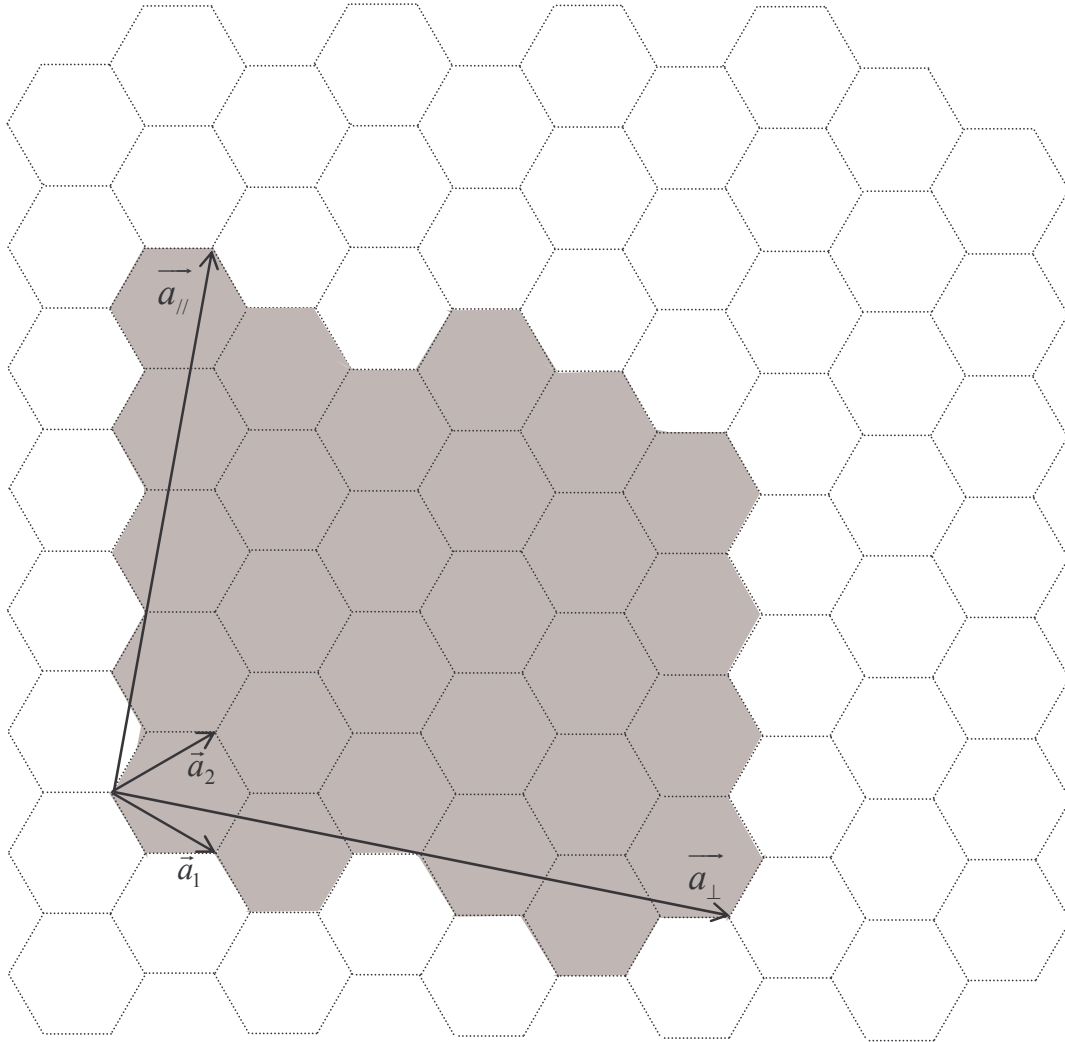


Fig.II-1.3 – Les vecteurs de base d'un nanotube (4,2). \vec{a}_\perp définit la direction de repliement du tube, et \vec{a}_\parallel est le vecteur de translation, dirigé le long de l'axe du tube. La zone grisée est la maille élémentaire.

1-4 Incidence du repliement

Une conséquence directe du repliement de la feuille de graphène sur elle-même selon \vec{a}_\perp est l'apparition de nouvelles conditions aux limites périodiques, et donc une quantification du vecteur d'onde \vec{k} dans cette direction :

$$\vec{k}_\perp = \frac{l \cdot 2\pi}{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (\text{II-1.8})$$

où l prend $2n$ valeurs. La dispersion en énergie ne se fera que selon l'axe du tube, l'énergie ne sera donc fonction que de \vec{k}_\parallel , ce qui corrobore encore une fois qu'il s'agit d'une structure unidimensionnelle.

1-5 Cas particuliers de nanotubes

1-5.a Les nanotubes "armchair"

Les nanotubes repliés suivant la direction médiane à \vec{a}_1 et \vec{a}_2 (soit la direction x en somme), sont appelés nanotubes "armchair" en raison du motif en forme de chaise à bascule qui se répète suivant \vec{a}_\parallel , et définis comme des nanotubes (n,n) :

$$\vec{a}_\perp = n \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (\text{II-1.9})$$

Comme nous le verrons, tous les tubes de type "armchair" sont métalliques.

1-5.b Les nanotubes "zigzag"

Autre cas particulier, les nanotubes repliés selon l'un des deux vecteurs de base du réseau du graphène (\vec{a}_1 ou \vec{a}_2) sont appelés nanotubes "zigzag", et définis comme des nanotubes (n,0) (ou (0,n)) :

$$\vec{a}_\perp = n \cdot \vec{a}_1 \quad (\text{II-1.10})$$

Comme nous le verrons, pour n suffisamment grand, les tubes "zigzag" sont métalliques si n est un multiple de 3, et semi-conducteurs sinon. Si n devient trop petit, que le diamètre du tube se rétrécit trop, alors les interactions entre orbitales de part et d'autre de l'axe du tube doivent être prises en compte.

1-6 Représentation de nanotubes à l'aide d'un programme FORTRAN

Afin de pouvoir représenter n'importe quel nanotube avec XCrysDen comme nous l'avons fait pour le graphite, il nous fallait écrire un programme générant les positions des atomes en coordonnées cartésiennes pour tout nanotube (n,m) . Le temps nous manquant, c'est notre maître de TER qui a réalisé pour nous ce programme ; il est reporté en Annexe C (Programme II-1.1). Voici les représentations que nous avons obtenu pour différents nanotubes :

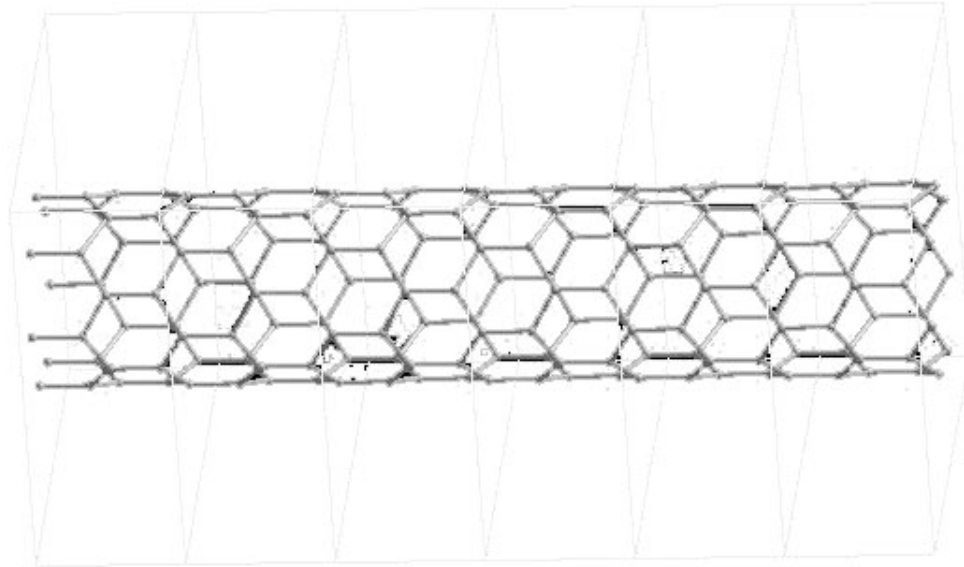


Fig.II-1.4 – Un nanotube "zigzag" (7,0).

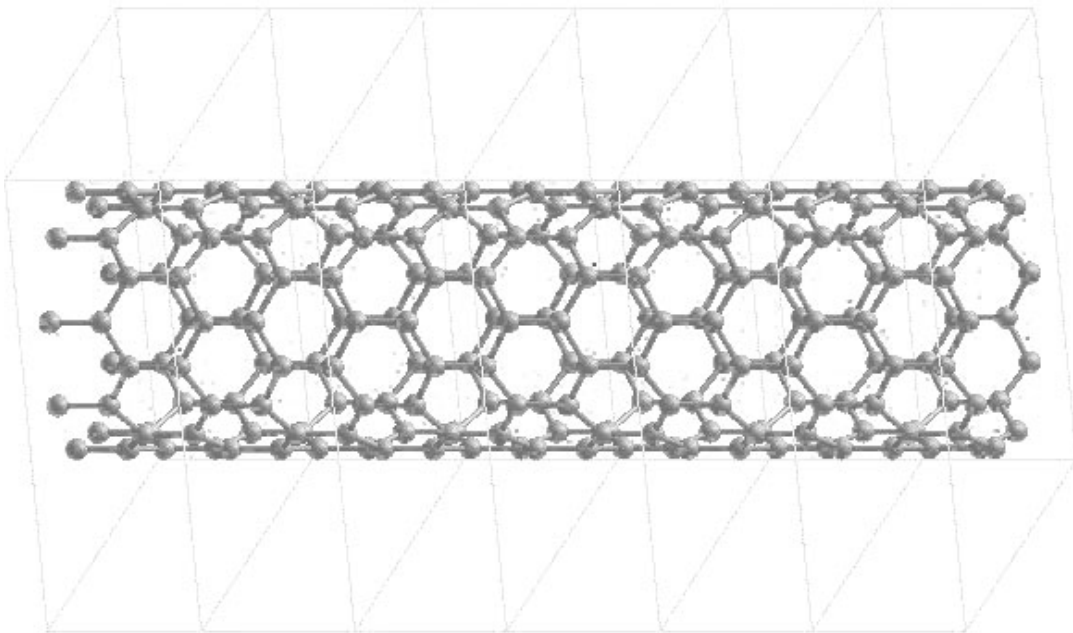


Fig.II-1.5 – Un nanotube "zigzag" (9,0).

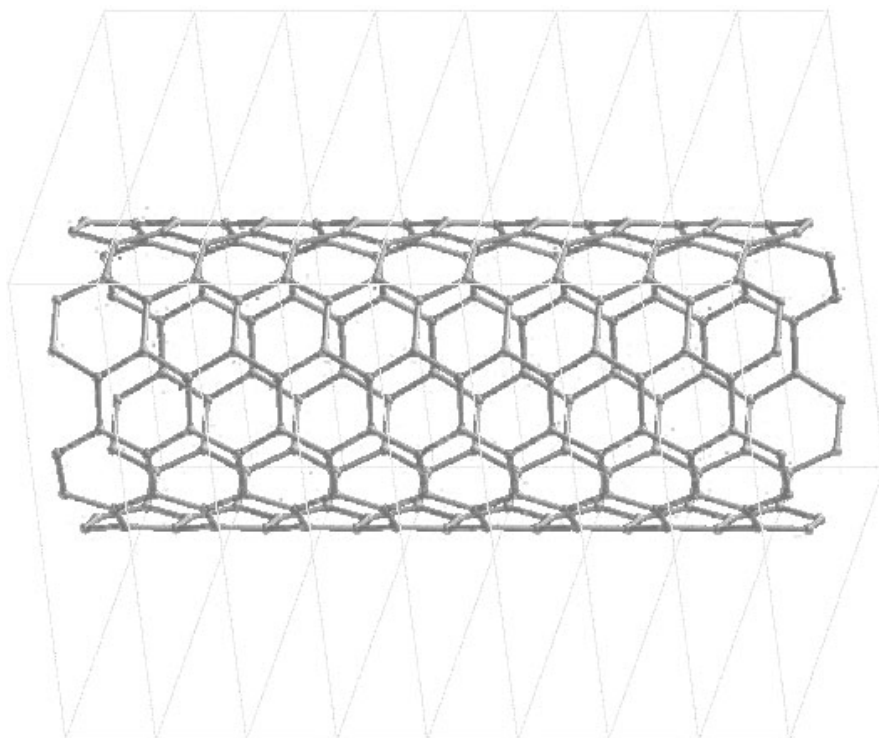


Fig.II-1.6 – Un nanotube "armchair" (6,6).

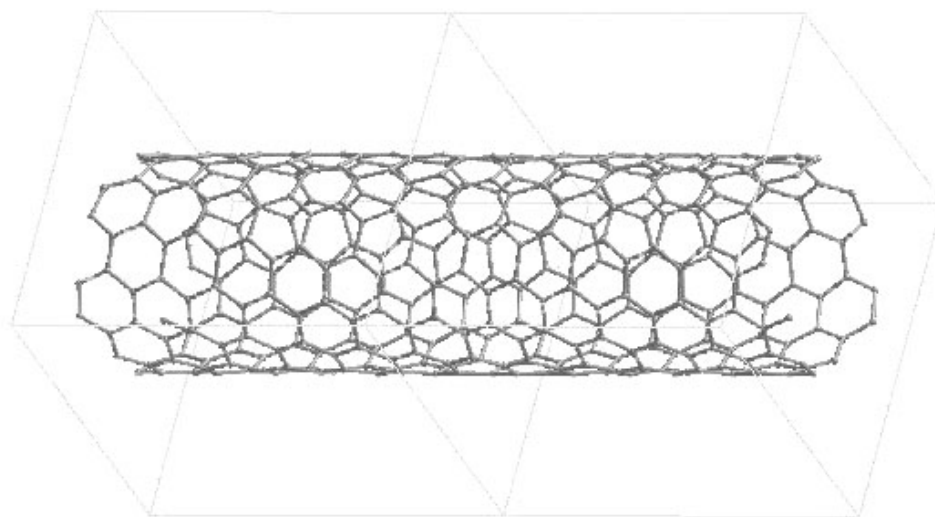


Fig.II-1.7 – Un nanotube chiral (8,5).

2 Calcul de l'énergie par la méthode des liaisons fortes

2-1 Expression théorique de l'énergie

Notre démarche a été la suivante : nous nous sommes basés sur l'expression de l'énergie déjà établie pour le graphène (I-2.46), en négligeant les recouvrements d'orbitales ($s_0 = 0$) :

$$E_{(\vec{k})} = \varepsilon_0 \pm \gamma_0 \left[3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-1.11})$$

puis nous y avons inclus la condition de quantification (II-1.8).

Pour commencer, il faut ré exprimer les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de l'expression (II-1.11) en fonction des vecteurs \vec{a}_\perp et \vec{a}_\parallel que nous connaissons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}_1 = \frac{d}{(2m+n) + \frac{n}{m}(2n+m)} \vec{a}_\parallel + \frac{\frac{2n+m}{m}}{(2m+n) + \frac{n}{m}(2n+m)} \vec{a}_\perp \\ \vec{a}_2 = \frac{-d}{(2n+m) + \frac{m}{n}(2m+n)} \vec{a}_\parallel + \frac{\frac{2m+n}{n}}{(2n+m) + \frac{m}{n}(2m+n)} \vec{a}_\perp \end{array} \right. \quad (\text{II-1.12})$$

En écrivant $\vec{k} = \vec{k}_\perp + \vec{k}_\parallel$ et en utilisant les relations d'orthogonalité :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{k}_\perp \perp \vec{a}_\parallel \Leftrightarrow \vec{k}_\perp \cdot \vec{a}_\parallel = 0 \\ \vec{k}_\parallel \perp \vec{a}_\perp \Leftrightarrow \vec{k}_\parallel \cdot \vec{a}_\perp = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II-1.15})$$

On trouve l'expression générale pour les électrons p_z des nanotubes "armchair" (n,n) et "zigzag" (n,0) :

$$E_k^{(n,n)} = \varepsilon_0 \pm \gamma_0 \left[1 + 4\cos^2\left(\frac{a \cdot k_{\parallel}}{2}\right) + 4\cos\left(\frac{l\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{a \cdot k_{\parallel}}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (\text{II-1.16})$$

$$E_k^{(n,0)} = \varepsilon_0 \pm \gamma_0 \left[1 + 4\cos^2\left(\frac{l\pi}{n}\right) + 4\cos\left(\frac{l\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{a \cdot \sqrt{3}}{2} k_{\parallel}\right) \right]^{1/2} \quad (\text{II-1.17})$$

avec $l = 1, 2n$ dans les deux cas.

2-2 Représentation de l'énergie à l'aide d'un programme FORTRAN

Nous avons écrit un programme calculant l'énergie dans le cas général ; malheureusement nous avons rencontré des difficultés : notre programme fonctionnait, mais nous avons commis des erreurs dans les conditions sur l . Nous nous sommes rendus compte trop tard de cette erreur, aussi avons-nous utilisé le programme écrit par Brice Arnaud (reporté en Annexe C, Programme II-2.2), qui donnait la bonne structure de bandes pour les nanotubes "armchair" et "zigzag".

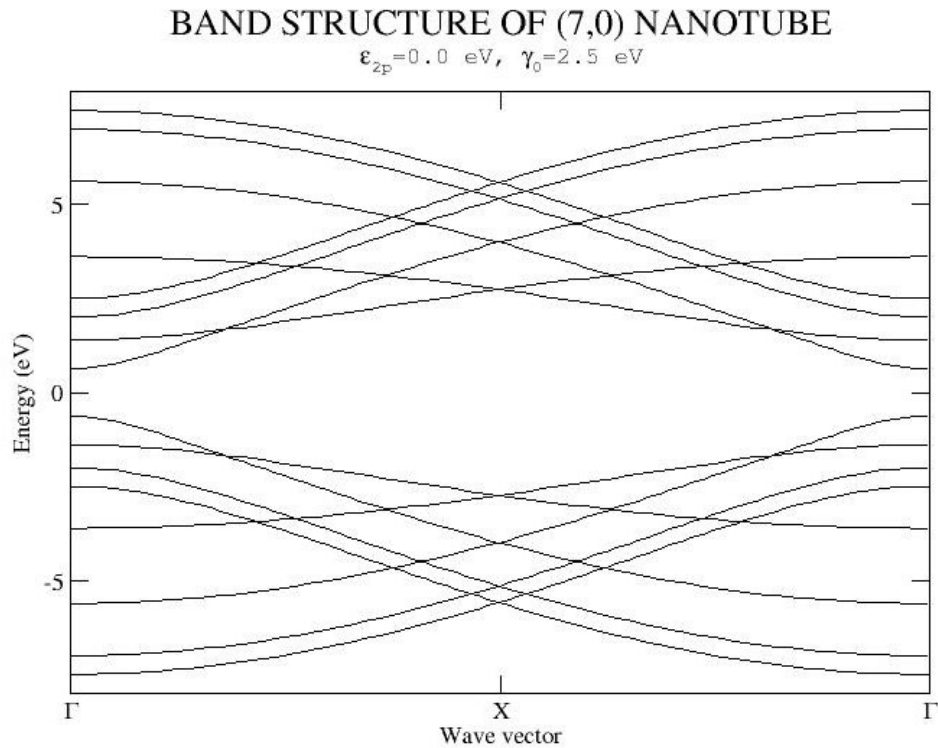


Fig.II-2.1 – Structure de bandes d'un nanotube zigzag (7,0) ; on trouve un gap $E_g = 1,22 \text{ eV}$.

BAND STRUCTURE OF (9,0) NANOTUBE

$$\epsilon_{2p}=0.0 \text{ eV}, \gamma_0=2.5 \text{ eV}$$

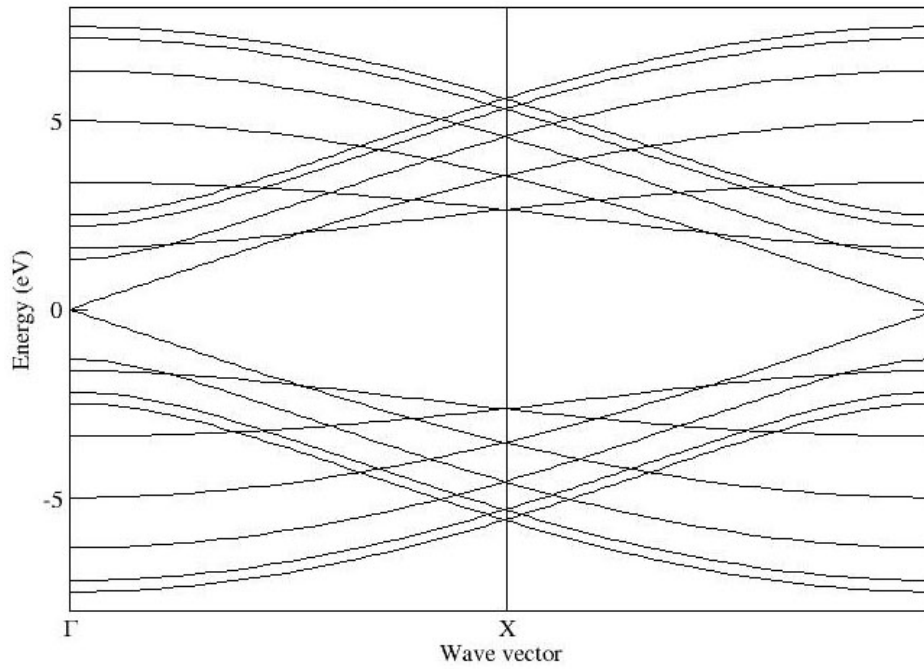


Fig.II-2.2 – Structure de bandes d'un nanotube zigzag (9,0) ; ce tube est métallique.

BAND STRUCTURE OF (6,6) NANOTUBE

$$\epsilon_{2p}=0.0 \text{ eV}, \gamma_0=2.5 \text{ eV}$$

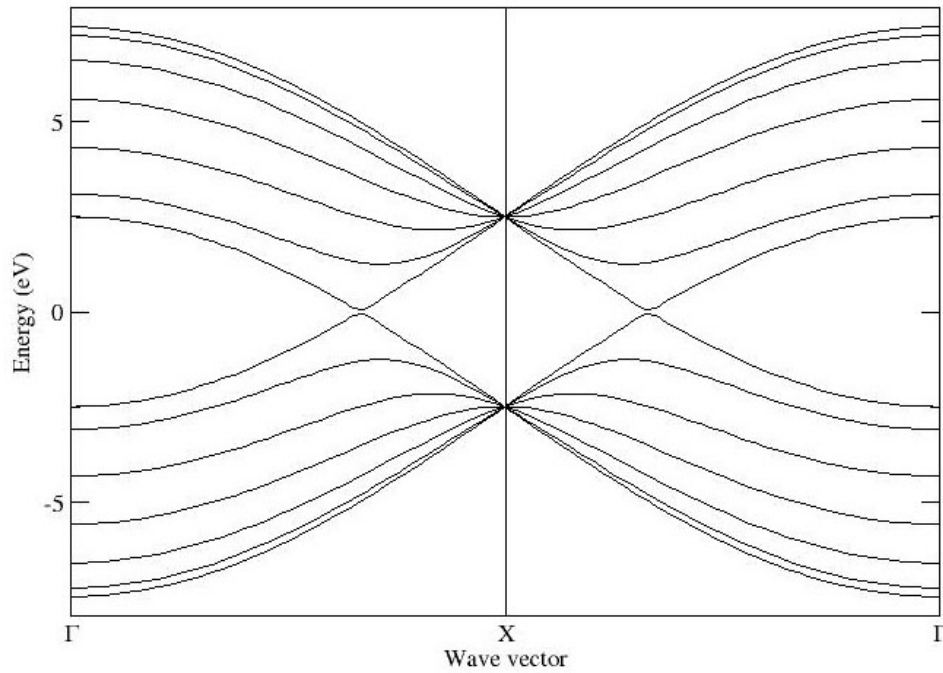


Fig.II-2.3 – Structure de bandes d'un nanotube armchair (6,6) ; ce tube est métallique, comme tous les nanotubes armchair.

BAND STRUCTURE OF (8,5) NANOTUBE

$$\epsilon_{2p}=0.0 \text{ eV}, \gamma_0=2.5 \text{ eV}$$

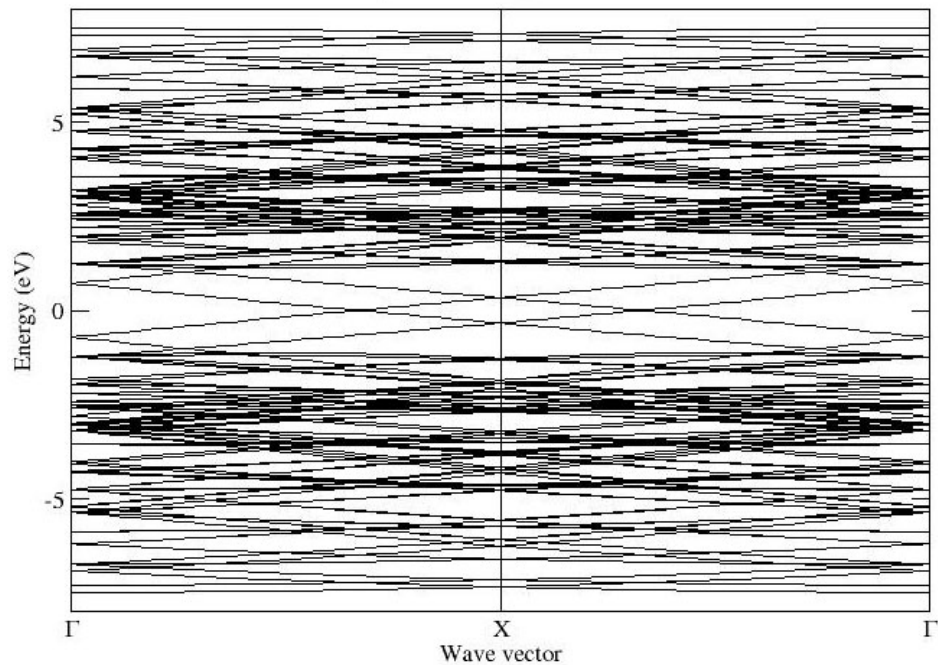


Fig.II-2.4 – Structure de bandes d'un nanotube chiral (8,5) ; le grand nombre d'atomes par maille implique un nombre très élevé de bandes. Ce nanotube se trouve être métallique.

Le tracé de ces structures de bandes est en accord avec les règles générales sur le caractère des nanotubes :

- ☞ tous les nanotubes armchair (n,n) sont métalliques
- ☞ tous les nanotubes zigzag (n,0) ou (0,n) avec n multiple de 3 sont métalliques ; les autres sont semiconducteurs.
- ☞ tous les nanotubes chiraux (n,m) avec $m - n = 3h$ ($h \in \mathbb{Z}$) sont métalliques ; les autres sont semiconducteurs

Ces deux dernières règles ne sont néanmoins valables que pour les nanotubes de diamètre assez grand ; en effet si les atomes sont trop resserrés les recouvrements d'orbitales deviennent importants et donnent une structure complètement différente. Le nanotube (5,0) par exemple, est métallique en raison de son faible diamètre.

Conclusion

Le travail que nous avons effectué sur le graphite a permis de comparer deux méthodes de calcul numérique pour le tracé de structures de bandes. Celle des liaisons fortes, semi empirique, présente l'avantage d'être très rapide et permet la modélisation de systèmes assez grands avec une précision assez correcte, ce qui permet une approche qualitative relativement fiable dans la plupart des cas. En revanche elle nécessite pour avoir les valeurs correctes de l'énergie des paramètres tirés soit de l'expérience, soit de méthodes ab initio. La méthode PAW justement, peut être utilisée pour déterminer ces paramètres. Elle est en revanche beaucoup moins simple à manipuler et nécessite des temps de calcul beaucoup plus longs. Ensuite, la méthode des liaisons fortes nous a servi à établir la structure de bandes des nanotubes. Nous avons utilisé pour cela des paramètres tirés de publications déjà existantes.

Le temps qui nous était imparti pour ce TER ne nous a pas permis d'effectuer tous les travaux qu'aurait nécessité une analyse plus rigoureuse. Nous comptons en effet établir les paramètres nécessaires au calcul des liaisons fortes à l'aide d'un calcul PAW, et finaliser notre programme afin de générer la structure de bande pour n'importe quel nanotube (n,m).

Cette étude pourra donc être continuée en dehors de ce TER. En effet, la méthode PAW n'a à notre connaissance jamais été utilisée pour des calculs portant sur les nanotubes ; il serait donc intéressant de pouvoir poursuivre cette modélisation, les nanotubes présentant un intérêt certain et un potentiel de recherche très conséquent.

Remerciements

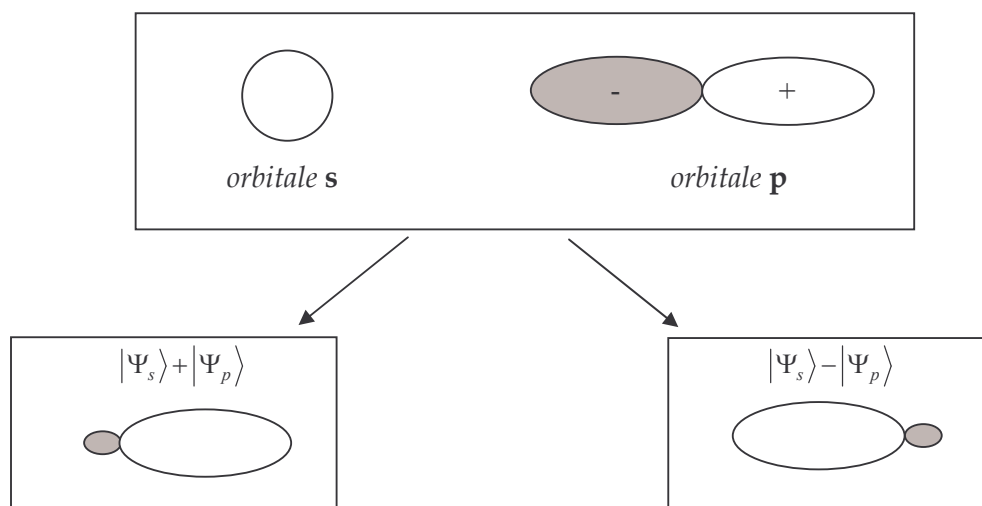
Nous tenons à remercier celui qui nous a encadré tout au long de ce TER, Brice Arnaud ; il a su nous intéresser à une partie de la Physique que nous ne connaissions pas très bien, à travers un sujet passionnant, foisonnant de littérature et d'applications technologiques. Il a également été d'une grande souplesse en acceptant d'orienter notre TER vers les nanotubes, sujet qui nous tient particulièrement à cœur. Nous remercions également toute l'équipe du laboratoire GMCM de nous avoir accueilli en son sein, ainsi que les autres étudiants de Maîtrise et de DEA qui y travaillaient et avec qui nous avons eu des discussions des plus intéressantes, en Physique comme dans d'autres domaines.

Annexe A : Hybridation

Pour former des liaisons plus stables, les atomes hybrident leurs orbitales atomiques. Nous rappelons ici les principes généraux des trois modes d'hybridation.

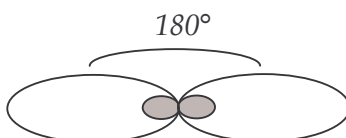
1- Hybridation sp^1

Commençons par le mode d'hybridation le plus simple : le sp^1 . Comme son nom l'indique, il consiste à faire un mix entre une orbitale s et une orbitale p . Cette opération revient à faire une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde correspondantes ; il n'y en a que deux possibles, l'addition et la soustraction :

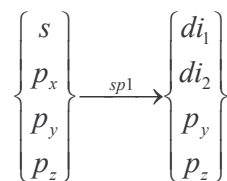


On voit pourquoi le signe de la fonction d'onde est important ; prenons l'exemple de l'addition (à gauche) : du côté où la fonction $|\Psi_p\rangle$ est positive elle s'ajoute bien avec la fonction $|\Psi_s\rangle$, tandis que dans la région où elle est négative elle se retranche. Le passage à la densité de probabilité de présence révèle que l'électron a une bien plus forte probabilité de se trouver d'un côté que de l'autre. Il en va de même pour la soustraction (à droite), sauf que le résultat est inversé.

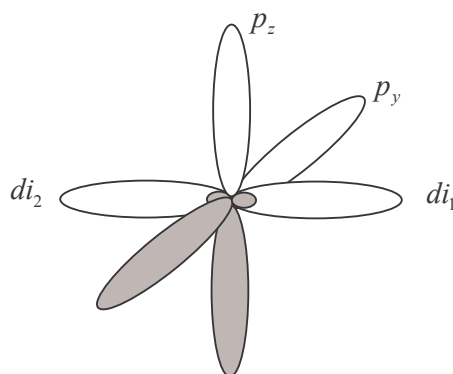
Le résultat final total est donc une fonction d'onde ayant cette allure :



Cette nouvelle fonction d'onde fait apparaître deux angles de 180° , elle est donc appelée digonale. On peut représenter la transformation **sp1** de la façon suivante :



Les orbitales p_y et p_z restent inchangées, et peuvent servir à la formation de liaisons π (liaisons doubles). Ainsi la configuration globale de l'atome se trouve être :



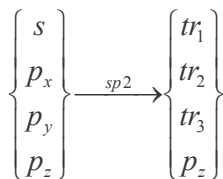
De plus, une nouvelle symétrie apparaît : en effet, les orbitales di_1 et di_2 sont symétriques par rapport au plan (Oyz) .

Un exemple d'hybridation **sp1** est la molécule de dioxyde de carbone (CO_2), où l'atome de carbone est hybridé, et ses deux orbitales p_y et p_z servent à établir des liaisons π (doubles liaisons) :

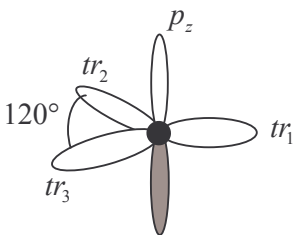


2- Hybridation sp²

Autre mode d'hybridation possible, le **sp²**. Ce mode consiste à prendre 1 orbitale **s** et deux orbitales **p** pour les combiner. On se retrouve avec 3 orbitales hybridées :



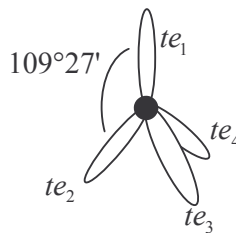
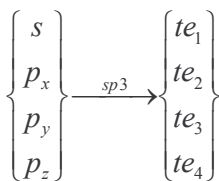
L'orbitale p_z reste inchangée, et peut servir pour des liaisons π . Les trois orbitales hybridées ont été construites avec les orbitales p_x et p_y , donc les orbitales résultantes seront situées dans un plan. En fait, on se retrouve avec trois orbitales définissant trois angles (d'où leur appellation de trigonales) égaux à 120° :



C'est dans ce mode que sont hybridés les atomes de carbone dans le graphène.

3- Hybridation sp³

Dernière possibilité offerte : l'hybridation **sp³**, qui consiste cette fois-ci à mixer toutes les orbitales entre elles pour former 4 orbitales hybridées par combinaison linéaire des 4 orbitales atomiques de départ :

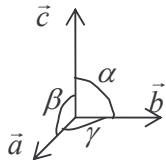


On obtient 4 orbitales hybridées réparties uniformément, formant 4 angles identiques de $109^\circ 27'$, d'où l'appellation d'orbitales tétragonales.

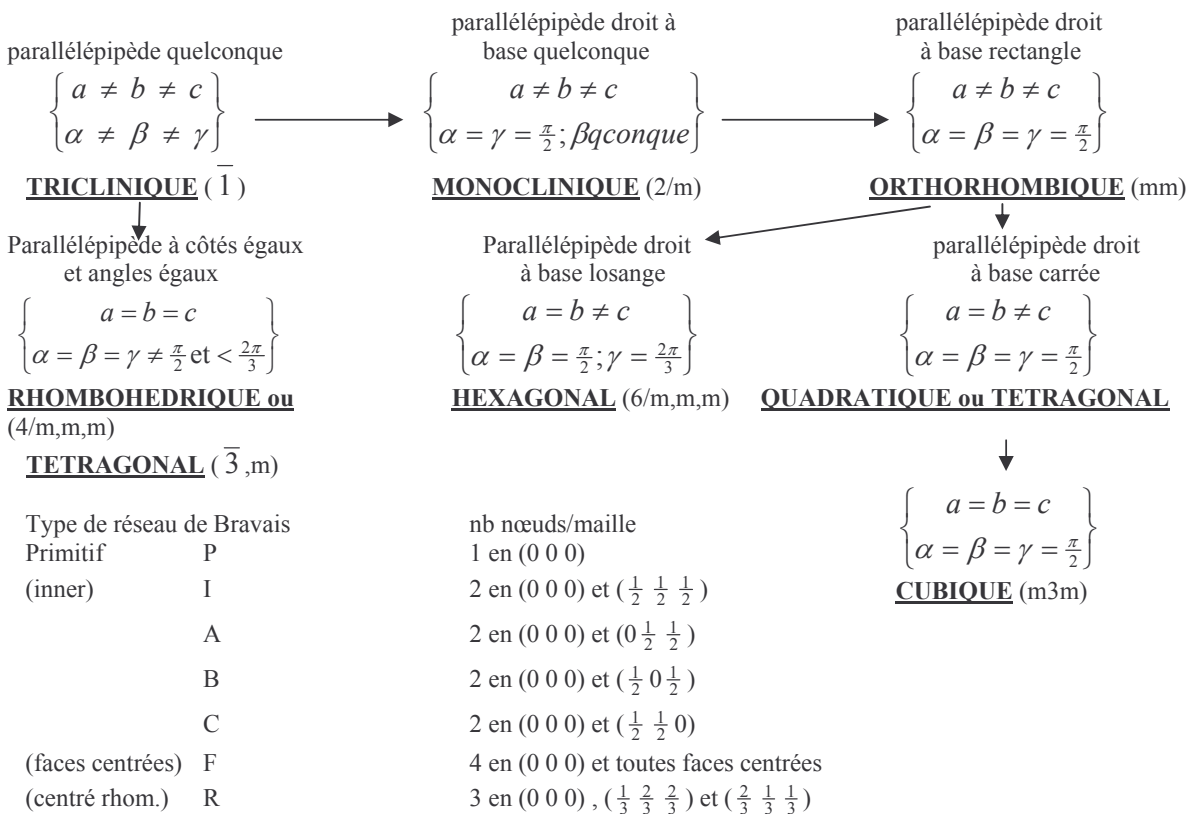
Annexe B : Eléments de symétrie dans les structures cristallines

1- Le réseau réel et ses propriétés

1.1- Structure cristalline ; type de réseau



Volume de la maille = $\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$



1.2- Symétries

Axe hélicoïdal : noté n_t ; correspond à une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ et une translation de $\frac{t}{n}$ fois la période suivant l'axe

Plan de glissement : translation // plan de la moitié de la période et miroir / à ce plan

2- Le réseau réciproque

Le réseau réciproque d'un cristal correspond à la transformation de Fourier de son réseau réel. Il est défini par des vecteurs de base qui sont directement liés à ceux du réseau réel :

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}{V}$$

où V est le volume de la maille élémentaire du réseau réel : $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

Tous ces vecteurs de base sont ainsi dotés des propriétés suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{b}_1 \perp (\vec{a}_2, \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 \perp (\vec{a}_1, \vec{a}_3) \\ \vec{b}_3 \perp (\vec{a}_1, \vec{a}_2) \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{lll} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_1 = 0 & \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_1 = 0 \\ \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_2 = 0 & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2 = 2\pi & \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2 = 0 \\ \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3 = 0 & \vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3 = 0 & \vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3 = 2\pi \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \|\vec{a}^*\| = 2\pi \frac{bc \sin \alpha}{V} \\ \|\vec{b}^*\| = 2\pi \frac{ac \sin \beta}{V} \\ \|\vec{c}^*\| = 2\pi \frac{ab \sin \gamma}{V} \end{array} \right\}$$

Annexe C : Programmes FORTRAN

I-1.1 Modélisation du réseau du graphène

```
07 jun 04 19:15 generate_structure.f Page 1/1
PROGRAM generate_structure
IMPLICIT NONE
INTEGER :: ixyz
REAL*8 :: a, c
REAL*8 :: a1(3), a2(3), a3(3)
REAL*8 :: at1(3), at2(3), at3(3), at4(3)

PRINT*, 'enter a in A'
READ*, a

PRINT*, 'enter c in A'
READ*, c

a1(:)=0.d0
a1(1)=a

a2(:)=0.d0
a2(1)=-a/2.d0
a2(2)=sqrt(3.d0)*a/2.d0

a3(:)=0.d0
a3(3)=c

at1(:)=0 ! C1
at2(:)=(a1(:)/3.d0)+(2.d0*a2(:)/3.d0) ! C2
at3(:)=(0.5d0*a3(:)) ! C3
at4(:)=(2.d0*a1(:)/3.d0)+(a2(:)/3.d0)+(0.5d0*a3(:)) ! C4

OPEN(unit=300, FILE='graphite.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN')
WRITE(300,*) "CRYSTAL"
WRITE(300,*) "PRIMVEC"
WRITE(300,*) (a1(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) (a2(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) (a3(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) "CONVVEC"
WRITE(300,*) (a1(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) (a2(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) (a3(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) "PRIMCOORD"
WRITE(300,*) "4 1"
WRITE(300,*) "4 ", (at1(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) "4 ", (at2(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) "4 ", (at3(ixyz), ixyz=1, 3)
WRITE(300,*) "4 ", (at4(ixyz), ixyz=1, 3)
CLOSE(unit=300)

END PROGRAM
```

I-2.1 Calcul de la structure de bandes du graphène suivant les points de haute symétrie

```

04 mar 04 18:08      band_structure.f      Page 2/3
M_point(:) = (b1(:)/2.d0) + (b2(:)/2.d0)
!=====
! Definition of directions in reciprocal space
!=====
K_Gamma_dir(:) = K_point(:)
Gamma_M_dir(:) = M_point(:)
M_K_dir(:) = K_point(:) - M_point(:)
norm1=DSQRT(DOT_PRODUCT(K_Gamma_dir, K_Gamma_dir))
norm2=DSQRT(DOT_PRODUCT(Gamma_M_dir, Gamma_M_dir))
norm3=DSQRT(DOT_PRODUCT(M_K_dir, M_K_dir))
K_Gamma_dir(:) = K_Gamma_dir(:)/norm1
Gamma_M_dir(:) = Gamma_M_dir(:)/norm2
M_K_dir(:) = M_K_dir(:)/norm3
step1=norm1/REAL(npoint-1)
step2=norm2/REAL(npoint-2)
step3=norm3/REAL(npoint-2)
number_of_kpoints=npoint
!=====
! Definition of the k vector along each direction
!=====
ALLOCATE(norme(3*(number_of_kpoints)))
ALLOCATE(kpt_bs(3*(number_of_kpoints)))
norme(:) = 0.d0
DO i=1, number_of_kpoints
  norme(i) = REAL(i-1)*step1
  kpt_bs(i, 1) = K_point(:) + norme(i)*K_Gamma_dir(:)
  PRINT*, 'kpt(', i, ') = ', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3)
END DO
DO i=(number_of_kpoints)+1, 2*(number_of_kpoints)-2
  norme(i) = norm1 + REAL(i-number_of_kpoints)*step2
  kpt_bs(i, 1) = REAL(i-number_of_kpoints)*step2*Gamma_M_dir(:)
  PRINT*, 'kpt(', i, ') = ', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3)
END DO
DO i=2*(number_of_kpoints)-1, 3*(number_of_kpoints)-3
  norme(i) = norm1 + norm2 + REAL(i+1-2*number_of_kpoints)*step3
  &M_point(:) = REAL(i+1-2*number_of_kpoints)*step3*M_K_dir(:)
  &kpt_bs(i, 1) = &
  PRINT*, 'kpt(', i, ') = ', (kpt_bs(ixyz, i), ixyz=1, 3)
END DO
!=====
! Writing data in file BAND_STRUCTURE
!=====
OPEN(UNIT=300, FILE='BAND_STRUCTURE', STATUS='UNKNOWN', FORM='FORMATTED')
DO i=1, 3*(number_of_kpoints)-3
  WRITE(300, *) norme(i), &
  &(epsilon+gamma*DSQRT(f(al,a2,kpt_bs(:), i))) / &
  &(1.d0+s*DSQRT(f(al,a2,kpt_bs(:), i))) , &
  &(epsilon-gamma*DSQRT(f(al,a2,kpt_bs(:), i))) / &
  &(1.d0-s*DSQRT(f(al,a2,kpt_bs(:), i)))

```

```

04 mar 04 18:08      band_structure.f      Page 1/3
PROGRAM band_structure
IMPLICIT NONE
INTEGER :: ndirection, number_of_kpoints, ixyz, i
INTEGER, PARAMETER :: npoint=8 / number of divisions along first direction
REAL*8 :: factor, pi, norm1, step1, norm2, step2, norm3, step3
REAL*8, PARAMETER :: epsilon=0.d0
REAL*8, PARAMETER :: gamma=3.d0
REAL*8, PARAMETER :: s=0.0d0
REAL*8, PARAMETER :: a=2.46d0 / lattice parameter in A
REAL*8 :: a1(3) / first lattice vector for graphene plane
REAL*8 :: a2(3) / second lattice vector for graphene plane
REAL*8 :: b1(3) / first reciprocal vector for graphene plane
REAL*8 :: b2(3) / second reciprocal vector for graphene plane
REAL*8 :: K_point(3)
REAL*8 :: Gamma_point(3)
REAL*8 :: M_point(3)
REAL*8 :: K_Gamma_dir(3)
REAL*8 :: Gamma_M_dir(3)
REAL*8 :: M_K_dir(3)
REAL*8, DIMENSION(:), ALLOCATABLE :: norme
REAL*8, DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: kpt_bs
!=====
! Definition of lattice vectors
!=====
PRINT*, 'epsilon=', epsilon
PRINT*, 'gamma=', gamma
PRINT*, 's=', s
a1(:) = 0.d0
a1(1) = a*DSQRT(3.d0)/2.d0
a1(2) = -a/2.d0
a2(:) = 0.d0
a2(1) = a*DSQRT(3.d0)/2.d0
a2(2) = a/2.d0
!=====
! Definition of reciprocal vectors
!=====
PRINT*, 'lattice parameter is equal to', a
pi = 4.d0*ATAN(1.d0)
PRINT*, 'pi=', pi
factor = 2.d0*pi/(a*DSQRT(3.d0))
b1(:) = 0.d0
b1(1) = factor
b1(2) = -factor*DSQRT(3.d0)
b2(:) = 0.d0
b2(1) = factor
b2(2) = factor*DSQRT(3.d0)
Gamma_point(:) = 0.d0
K_point(:) = (b1(:)/3.d0) + (2.d0*b2(:)/3.d0)

```

```
END DO
CLOSE (UNIT=300)
DEALLOCATE (norme)
DEALLOCATE (kpt_bs)

CONTAINS
FUNCTION f(a1, a2, kpt)
IMPLICIT NONE
REAL*8, INTENT(IN) :: a1(3)
REAL*8, INTENT(IN) :: a2(3)
REAL*8, INTENT(IN) :: kpt(3)
REAL*8 :: f
f=DABS(3.d0+2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a1))+&
&2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a2))+&
&2.d0*DCOS(DOT_PRODUCT(kpt, a2-a1)))
! f=DABS(3.d0+2.d0*COS(DOT_PRODUCT(kpt, a1))+2.d0*COS(DOT_PRODUCT(kpt, a2))+&
! &2.d0*COS(DOT_PRODUCT(kpt, a1-a2)))
END FUNCTION

END PROGRAM band_structure
```

I-3.1 PAW : fichier de contrôle case.cntl

```
07 jun 04 19:17                                case.cntl                                Page 1/1
!CONTROL
!GENERIC START=F NSTEP=100 DT=10.0 !END
!DFT TYPE=81 !END
!FOURIER EPWPSI=20.0 CDUAL=2.0 !END
!PSIDYN
!AUTO FRIC(+)=0.6 FACT(+)=.97
      FRIC(-)=0.5 FACT(-)=0.97 !END
!END
!FILES
!FILE ID='RESTART_OUT'
      NAME='/home/stagiaire/PAW/Exec/Graphite_DFT81/graphite.rstrt_0'
      EXT=.false. !END
!FILE ID='RESTART_IN'
      NAME='/home/stagiaire/PAW/Exec/Graphite_DFT81/graphite.rstrt_0'
      EXT=.false. !END
!END
!ANALYSE_OFF
OPTIC=F
!END
!END
!EOB
```

I-3.2 PAW : fichier de structure case.strc

```
07 jun 04 19:16                                case.strc                                Page 1/1
!STRUCTURE
!GENERIC LUNIT=4.6487259 !END
!OCCUPATIONS NBAND=20 !END
!KPOINTS DIV= 6 6 2 !END
!LATTICE T=0.86602540 -0.5 0.0 0.86602540 0.5 0.0 0.0 0.0 2.723577489 !END
!SPECIES NAME='C_' ZV=4.0 M=12.0 PSEKIN= 0.0 NPRO=4 4 1
      FILE='/home/stagiaire/PAW/Exec/Graphite_DFT81/c_.75_6.0.out' !END

!ATOM NAME='C_1'   R= 0.00 0.00 0.00 !END
!ATOM NAME='C_2'   R= 1.154700538 0.0 0.00 !END
!ATOM NAME='C_3'   R= 0.5773502692 0.0 1.361788744 !END
!ATOM NAME='C_4'   R= 0.00 0.00 1.361788744 !END

!END
!EOB
```

II-1.1 Modélisation d'un nanotube

07 jun 04 19:22	nanotube_structure.f	Page 2/4
07 jun 04 19:22	<pre> PROGRAM nanotube_structure IMPLICIT NONE INTEGER :: ixyz, n, m, natom, p, q, iat, beta_1, beta_2, jat, d REAL*8 :: a, a0, c, length, length_perpendicular, length_parallel, zero REAL*8 :: pi, vol, vol_cell, x, y, radius, alpha_1, alpha_2, phi, a_cell REAL*8 :: a1(3), a2(3), a3(3), a_perpendicular(3), a_parallel(3), b1(3) REAL*8 :: at_prim(3,2), at1(3), at2(3), at3(3), at4(3), at3(3), diff(3) REAL*8 :: b_perpendicular(3), b_parallel(3), coord(3) REAL*8, DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: at_pos LOGICAL :: new pi=4.d0*DATAN(1.d0) zero=0.d0 ALLOCATE(at_pos(3, 200)) at_pos(:, :)=0.d0 length=0.529177249d0 PRINT*, 'enter the length a0 of the hexagon in A' READ*, a0 a=a0*sqrt(3.d0) PRINT*, 'the length of lattice vector is', a, ' in A' PRINT*, 'enter n' READ*, n PRINT*, 'enter m' READ*, m a1(:)=0.d0 a1(2)=a/2.d0 a1(1)=sqrt(3.d0)*a/2.d0 a2(:)=0.d0 a2(2)=-a/2.d0 a2(1)=sqrt(3.d0)*a/2.d0 a3(:)=0.d0 a3(3)=1.d0 at_prim(:, :)=0.d0 at_prim(:, 1)=0.d0 at_prim(1, 2)=a0 CALL vect_product(a2, a3, b1) vol_cell=DABS(DOT_PRODUCT(a1, b1)) IF (n==m) THEN PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ',', m, ' IS OF ARMCHAIR TYPE' ELSE IF (m==0) THEN PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ',', m, ' IS OF ZIG-ZAG TYPE' ELSE PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ',', m, ' IS CHIRAL' END IF END IF </pre>	Page 1/4
07 jun 04 19:22	<pre> a_perpendicular(:)=REAL(n)*a1(:)+REAL(m)*a2(:) d=pgcd(2*n+m, 2*m+n) a_parallel(:)=(2.d0*REAL(m)+REAL(n))/REAL(d)*a1(:)- &(2.d0*REAL(n)+REAL(m))/REAL(d)*a2(:) length_perpendicular=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, a_perpendicular)) length_parallel=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_parallel, a_parallel)) radius=length_perpendicular/(2.d0*pi) a_cell=2.d0*radius*6.d0 CALL vect_product(a_parallel, a3, b_perpendicular) vol=DABS(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, b_perpendicular)) CALL vect_product(a3, a_perpendicular, b_parallel) b_perpendicular(:)=2.d0*pi*b_perpendicular(:)/vol b_parallel(:)=2.d0*pi*b_parallel(:)/vol PRINT*, 'THE THEORETICAL NUMBER OF ATOMS IN NANOTUBE', n, ',', m, ' IS & &EQUAL TO', IDNINT(2.d0*(vol/vol_cell)) PRINT*, 'THE RADIUS FOR NON-RELAXED STRUCTURE IS', radius, ' IN A' natom=0 DO p=-100, 100 DO q=-100, 100 DO iat=1, 2 coord(:)=at_prim(:, iat)+REAL(p)*a1(:)+REAL(q)*a2(:) x=DOT_PRODUCT(coord, a_perpendicular)/length_perpendicular y=DOT_PRODUCT(coord, a_parallel)/length_parallel IF (((x>=0.d0).AND.(x<=length_perpendicular)) .AND. &(y>=0.d0).AND.(y<=length_parallel)) THEN new=.TRUE. DO jat=1, natom diff(:)=coord(:)-at_pos(:, jat) alpha_1=DOT_PRODUCT(diff, b_perpendicular)/(2.d0*pi) alpha_2=DOT_PRODUCT(diff, b_parallel)/(2.d0*pi) beta_1=IDNINT(alpha_1) beta_2=IDNINT(alpha_2) IF ((DABS(alpha_1-beta_1)<1.d-6).AND. &(DABS(alpha_2-beta_2)<1.d-6)) THEN new=.FALSE. EXIT END IF END DO IF (new) THEN natom=natom+1 at_pos(:, natom)=coord(:) END IF END IF END DO ! end loop over iat END DO ! end loop over q END DO ! end loop over p PRINT*, 'THE CALCULATED NUMBER OF ATOMS IS EQUAL TO', natom, &'FOR NANOTUBE ', n, ',', m & OPEN(unit=300, FILE='graphite_sheet.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN') WRITE(300, *)'ATOMS' DO iat=1, natom WRITE(300, *)'6 ', (at_pos(ixyz, iat), ixyz=1, 3) END DO CLOSE(unit=300) </pre>	Page 2/4
lund 07 juin 2004	nanotube_structure.f	1/2


```

)
OPEN (unit=300, FILE='graphite_nanotube_atoms.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN'
)
WRITE (300,*)"ATOMS"
OPEN (unit=400, FILE='graphite_nanotube_cell.xsf', FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN'
)
WRITE (400,*)"CRYSTAL"
WRITE (400,*)"PRIMVEC"
WRITE (400,*)a_cell, zero, zero
WRITE (400,*)zero, a_cell, zero
WRITE (400,*)zero, zero, length_parallel
WRITE (400,*)"CONVVEC"
WRITE (400,*)a_cell, zero, zero
WRITE (400,*)a_cell, zero, zero
WRITE (400,*)zero, zero, length_parallel
WRITE (400,*)"PRIMCOORD"
WRITE (400,*)natom, "!"

DO iat=1, natom
  coord(:)=at_pos(:, iat)
  x=DOT_PRODUCT(coord, a_perpendicular)/length_perpendicular
  phi=x/radius
  y=DOT_PRODUCT(coord, a_parallel)/length_parallel
  WRITE (300,*)"6", radius*DCOS(phi), radius*DSIN(phi), y      &
  WRITE (400,*)"6", radius*DCOS(phi)+(a_cell/2.d0),              &
  &radius*DSIN(phi)+(a_cell/2.d0), y
END DO
CLOSE (unit=300)
CLOSE (unit=400)

DEALLOCATE (at_pos)

CONTAINS

SUBROUTINE vect_product(a, b, c)
  IMPLICIT NONE
  REAL*8, INTENT(IN) :: a(3)
  REAL*8, INTENT(IN) :: b(3)
  REAL*8, INTENT(OUT) :: c(3)
  c(1)=a(2)*b(3)-a(3)*b(2)
  c(2)=a(3)*b(1)-a(1)*b(3)
  c(3)=a(1)*b(2)-a(2)*b(1)
END SUBROUTINE vect_product

FUNCTION pgcd(1,m)
  IMPLICIT NONE
  INTEGER :: pgcd
  INTEGER, INTENT(IN) :: 1
  INTEGER, INTENT(IN) :: m
  INTEGER :: c, i, a, b
  a=1

```

```

b=m
IF (a==b) THEN
  pgcd=a
ELSE
  IF (a<b) THEN
    c=a
    a=b
    b=c
  END IF
  r=1
  DO WHILE (r>0)
    r=MOD(a, b)
    a=b
    b=r
  END DO
  pgcd=a
END IF

END FUNCTION pgcd
END PROGRAM

```

II-2.1 Calcul de la structure de bande des nanotubes "armchair" et "zigzag" en liaisons fortes

08 jun 04 23:02	band_nanotube.f	Page 2/4
<pre> a_cell=2.d0*radius+6.d0 CALL vect_product(a_parallel, a3, b_perpendicular) vol=DABS(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, b_perpendicular)) CALL vect_product(a3, a_perpendicular, b_parallel) b_perpendicular(:)=2.d0*pi*b_perpendicular(:)/vol b_parallel(:)=2.d0*pi*b_parallel(:)/vol natom=ININT(2.d0*(vol/vol_cell)) PRINT*, 'THE THEORETICAL NUMBER OF ATOMS IN NANOTUBE', n, ', ', m, ' IS & &EQUAL TO', natom PRINT*, 'THE RADIUS FOR NON-RELAXED STRUCTURE IS', radius, ' IN A' IF (n==m) THEN PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ', ', m, ' IS OF ARMCHAIR TYPE, boundary_bz=DSQRT(DOT_PRODUCT(b_parallel, b_parallel))/2.d0 PRINT*, 'THE BOUNDARY OF BZ IS', boundary_bz PRINT*, 'IT SHOULD BE EQUAL TO', pi/a step_bz=boundary_bz/(REAL(npoint)) OPEN(unit=300, FILE='band_structure_armchair_analytic', & &FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN') OPEN(unit=400, FILE='band_structure_antibonding_armchair_analytic', & &FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN') DO i=1, npoint+1 k_parallel=step_bz*(REAL(i-1)) WRITE(400,*)k_parallel, (epsilon_0+ &t*DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(0.5d0*a*k_parallel))**2 + &4.d0*DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*a*k_parallel)), & &l=0, 2*n-1) WRITE(300,*)k_parallel, (epsilon_0- &t*DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(0.5d0*a*k_parallel))**2 + &4.d0*DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*a*k_parallel)), & &l=0, 2*n-1) END DO CLOSE(unit=300) CLOSE(unit=400) </pre>	<pre> ELSE IF (m==0) THEN PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ', ', m, ' IS OF ZIG-ZAG TYPE, boundary_bz=DSQRT(DOT_PRODUCT(b_parallel, b_parallel))/2.d0 PRINT*, 'THE BOUNDARY OF BZ IS', boundary_bz PRINT*, 'IT SHOULD BE EQUAL TO', pi/(a*DSQRT(3.d0)) step_bz=boundary_bz/(REAL(npoint)) OPEN(unit=300, FILE='band_structure_bonding_zigzag_analytic', & &FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN') OPEN(unit=400, FILE='band_structure_antibonding_zigzag_analytic', & &FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN') DO i=1, npoint+1 k_parallel=step_bz*(REAL(i-1)) WRITE(400,*)k_parallel, (epsilon_0+ &t*DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))**2 + &4.d0*DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*DSQRT(3.d0)* &a*k_parallel)), l=0, 2*n-1) WRITE(300,*)k_parallel, (epsilon_0- &t*DSQRT(1.d0+4.d0*(DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))**2 + &4.d0*DCOS(pi*REAL(1)/REAL(n))*DCOS(0.5d0*DSQRT(3.d0)* &a*k_parallel)), l=0, 2*n-1) END DO CLOSE(unit=300) CLOSE(unit=400) </pre>	<pre> band_nanotube.f mardi 08 juin 2004 </pre>
<pre> 08 jun 04 23:02 PROGRAM band_nanotube </pre>	<pre> IMPLICIT NONE INTEGER :: ixyz, n, m, natom, p, q, iat, beta_1, beta_2, jat, d, npoint INTEGER :: nval, i, l REAL*8 :: a, a0, c, length, length_perpendicular, length_parallel, zero REAL*8 :: pi, vol, vol_cell, x, y, radius, alpha_1, alpha_2, phiL, a_cell REAL*8 :: epsilon_0, t, boundary_bz, step_bz, k_parallel, norme_par REAL*8 :: a1(3), a2(3), a3(3), a_perpendicular(3), a_parallel(3), b1(3) REAL*8 :: k_par(3), k_perp(3), k(3) REAL*8 :: at_prim(3,2), at1(3), at2(3), at3(3), at4(3), diff(3), depl(3) REAL*8 :: b_perpendicular(3), b_parallel(3), coord(3) REAL*8, DIMENSION(:,:), ALLOCATABLE :: eigenvalues LOGICAL :: new pi=4.d0*DATAN(1.d0) zero=0.d0 npoint=80 !==== ! Definition of parameters for tight binding calculations !==== epsilon_0=0.d0 t=2.5d0 length=0.529177249d0 PRINT*, 'enter the length a0 of the hexagon in A' READ*, a0 a=a0*dsqrt(3.d0) PRINT*, 'the length of lattice vector is', a, ' in A' READ*, n PRINT*, 'enter n' READ*, m PRINT*, 'enter m' READ*, m a1(:)=0.d0 a1(2)=a/2.d0 a1(1)=dsqrt(3.d0)*a/2.d0 a2(:)=0.d0 a2(2)=-a/2.d0 a2(1)=dsqrt(3.d0)*a/2.d0 a3(:)=0.d0 a3(3)=1.d0 CALL vect_product(a2, a3, b1) vol_cell=DABS(DOT_PRODUCT(a1, b1)) a_perpendicular(:)=REAL(n)*a1(:)+REAL(m)*a2(:) d=pgcd(2*n+m, 2*m+n) a_parallel(:)=(2.d0*REAL(m)+REAL(n))/REAL(d)*a1(:)- &((2.d0*REAL(n)+REAL(m))/REAL(d))*a2(:) & length_perpendicular=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_perpendicular, a_perpendicular)) length_parallel=DSQRT(DOT_PRODUCT(a_parallel, a_parallel)) radius=length_perpendicular/(2.d0*pi) </pre>	<pre> band_nanotube.f mardi 08 juin 2004 </pre>

```

CLOSE (unit=400)
ELSE
PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ', ', m, ' IS CHIRAL'
END IF
END IF
k_perp(:)=2.d0*pi*a_perpendicular(:)/(length_perpendicular**2)
k_par(:)=2.d0*b_parallel(:)/(2.d0*REAL(npoint))
norme_par=DSQRT(DOT_PRODUCT(k_par, k_par))
nval=ntatom/2
PRINT*, 'THE NUMBER OF ALLOWED VALUES FOR l IS EQUAL TO', nval
ALLOCATE (eigenvalues(npoint+1, nval))
DO i=1, npoint+1
DO l=1, nval
k(:)=REAL(i-1)*k_par(:)+REAL(l)*k_perp(:)
eigenvalues(i, l)=dispersion(t, a1, a2, k)
END DO
END DO
OPEN (unit=300, FILE='band_structure_bonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN', &
OPEN (unit=400, FILE='band_structure_antibonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN', &
DO i=1, npoint+1
k_parallel=REAL(i-1)*norme_par
WRITE (300,*)k_parallel, (epsilon_0-eigenvalues(i, l), l=1, nval)
WRITE (400,*)k_parallel, (epsilon_0+eigenvalues(i, l), l=1, nval)
END DO
CLOSE (unit=300)
CLOSE (unit=400)
DEALLOCATE (eigenvalues)
CONTAINS
FUNCTION dispersion (t, a1, a2, k)
REAL*8, INTENT (IN) :: t
REAL*8, INTENT (IN) :: a1(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: a2(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: k(3)
REAL*8 :: dispersion
dispersion=t*DSQRT (3.d0+2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a1))+
&2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a2)))+
&2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a2-a1)))
END FUNCTION
SUBROUTINE vect_product (a, b, c)
IMPLICIT NONE
REAL*8, INTENT (IN) :: a(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: b(3)
REAL*8, INTENT (OUT) :: c(3)
c(1)=a(2)*b(3)-a(3)*b(2)

```

```

08 jun 04 23:02 band_nanotube.f Page 3/4
CLOSE (unit=400)
ELSE
PRINT*, 'THE NANOTUBE ', n, ', ', m, ' IS CHIRAL'
END IF
END IF
k_perp(:)=2.d0*pi*a_perpendicular(:)/(length_perpendicular**2)
k_par(:)=2.d0*b_parallel(:)/(2.d0*REAL(npoint))
norme_par=DSQRT(DOT_PRODUCT(k_par, k_par))
nval=ntatom/2
PRINT*, 'THE NUMBER OF ALLOWED VALUES FOR l IS EQUAL TO', nval
ALLOCATE (eigenvalues(npoint+1, nval))
DO i=1, npoint+1
DO l=1, nval
k(:)=REAL(i-1)*k_par(:)+REAL(l)*k_perp(:)
eigenvalues(i, l)=dispersion(t, a1, a2, k)
END DO
END DO
OPEN (unit=300, FILE='band_structure_bonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN', &
OPEN (unit=400, FILE='band_structure_antibonding', &
&FORM='FORMATTED', STATUS='UNKNOWN', &
DO i=1, npoint+1
k_parallel=REAL(i-1)*norme_par
WRITE (300,*)k_parallel, (epsilon_0-eigenvalues(i, l), l=1, nval)
WRITE (400,*)k_parallel, (epsilon_0+eigenvalues(i, l), l=1, nval)
END DO
CLOSE (unit=300)
CLOSE (unit=400)
DEALLOCATE (eigenvalues)
CONTAINS
FUNCTION dispersion (t, a1, a2, k)
REAL*8, INTENT (IN) :: t
REAL*8, INTENT (IN) :: a1(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: a2(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: k(3)
REAL*8 :: dispersion
dispersion=t*DSQRT (3.d0+2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a1))+
&2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a2)))+
&2.d0*DCOS (DOT_PRODUCT (k, a2-a1)))
END FUNCTION
SUBROUTINE vect_product (a, b, c)
IMPLICIT NONE
REAL*8, INTENT (IN) :: a(3)
REAL*8, INTENT (IN) :: b(3)
REAL*8, INTENT (OUT) :: c(3)
c(1)=a(2)*b(3)-a(3)*b(2)

```


Bibliographie

- [1] - "The band theory of Graphite", P.R. Wallace, *Physical Review* Vol.71, May 1st, 1947
- [2] - "Tight-binding description of graphène", S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, *Physical Review B* 66, 035412 (2002)
- [3] - "Introduction to electronic structure calculation", lectures from Dr. Arkady V. Krasheninnikov, Helsinki, Finland - <http://beam.helsinki.fi/~akrashen/esctmp.html>
- [4] – "Physique du solide", Ashcroft et Mermin
- [5] - Graphite Properties' page by John A. Jaszczak :
<http://www.phy.mtu.edu/~jaszczak/graphprop.html>
- [6] - "Propriétés électroniques", François Ducastelle, Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEN), ONERA - CNRS Châtillon
- [7] - P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* Vol.136, B864, 1964
- [8] – "Manual for the Projector Augmented Wave method", Peter E. Blöchl, IBM Zurich Research Laboratory
- [9] - "Carbon nanotubes : Opportunities and challenges", Hongjie Dai, Department of Chemistry, Stanford University
- [10] - "XCrySDen : Programmers reference", Anton Kokalj, November 14, 2003
- [11] – "Physical properties of Carbon Nanotubes", <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/>
- [12] – "The nanotube site", <http://nanotube.msu.edu/>
- [13] – "Wondrous World of Carbon Nanotubes", <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>
- [14] – "Optical properties of graphite from first-principle calculations", R;Ahuja & al., *Phys. Rev. B*, Volume 55, Number 8, 15 february 1997 - II
- [15] – Premiers chapitres de la thèse de Brice Arnaud sur la méthode PAW