



**HAL**  
open science

## Prédiction de la structure et des propriétés de pyrocarbones à partir d'une reconstruction à l'échelle atomique

Jean-Marc Leyssale, Jean-Pierre da Costa, Christian Germain, Patrick  
Weisbecker, Gerard L. Vignoles

► **To cite this version:**

Jean-Marc Leyssale, Jean-Pierre da Costa, Christian Germain, Patrick Weisbecker, Gerard L. Vignoles. Prédiction de la structure et des propriétés de pyrocarbones à partir d'une reconstruction à l'échelle atomique. Matériaux 2010, Oct 2010, Nantes, France. pp.1533. hal-00669499

**HAL Id: hal-00669499**

**<https://hal.science/hal-00669499>**

Submitted on 13 Feb 2012

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

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

## Prédiction de la structure et des propriétés de pyrocarbones à partir d'une reconstruction à l'échelle atomique

J.-M. Leyssale<sup>a</sup>, J.-P. da Costa<sup>b</sup>, C. Germain<sup>b</sup>, P. Weisbecker<sup>a</sup>, G. L. Vignoles<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CNRS, LCTS, 3, Allée La Boétie, F33600 PESSAC, <nom>@lcts.u-bordeaux1.fr

<sup>b</sup> Université Bordeaux, IMS, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, <prenom.nom>@ims-bordeaux.fr

<sup>c</sup> Université Bordeaux 1, LCTS, 3, Allée La Boétie, F33600 PESSAC, vinhola@lcts.u-bordeaux1.fr

---

### **RESUME:**

*Nous présentons ici une approche originale permettant de construire des modèles à l'échelle atomique de matériaux nanotexturés à partir de leurs images de Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM). Partant d'une image HRTEM filtrée à hautes et basses fréquences (a), un ensemble de descripteurs statistiques est collecté puis imposé à une synthèse d'image 3D aléatoire (b). Cette dernière est ensuite utilisée comme champ de potentiel attirant les atomes sur les franges lors d'une simulation de trempe d'un liquide de carbone par dynamique moléculaire (c). Une simulation d'image HRTEM à partir du matériau virtuel obtenu permet de valider la qualité de la reconstruction (d). Nous présentons en détail cette méthode ainsi que la structure et les propriétés mécaniques calculées pour des pyrocarbones laminaires rugueux, tels que préparés et traités thermiquement.*

**MOTS-CLES :** *Pyrocarbone, HRTEM, traitement d'images, dynamique moléculaire.*

---

*Effacez les instructions avant de dactylographier (ou copier) le texte étendu ici, 12 pages maximum (police Arial, taille 10)*

*Insérez toutes les figures et tableaux dans le texte.*

### **INTRODUCTION :**

Les méthodes de reconstruction atomistique sont aujourd'hui des outils bien établis et très précieux afin de relier les observables expérimentales à la structure de la matière à l'échelle atomique [1]. La plupart de ces méthodes sont basées sur la reproduction de données structurales isotropes comme les fonctions de distribution de paire (PDF) et sont donc particulièrement adaptées à la détermination de modèles atomiques de systèmes désordonnés et isotropes. Néanmoins, lorsque l'on a à faire à des systèmes présentant une nanotexture fortement anisotrope le succès de ce genre d'approches peut fortement dépendre de la configuration atomique initiant la reconstruction [2]. Par exemple, deux modèles atomiques drastiquement différents ont été reconstruits à partir de la même PDF d'un carbone nanoporeux [3]. Le premier, très isotrope, est un empilement désordonné de domaines aromatiques [4] alors que le second est un empilement parfait de plans de graphène fautés (présentant des cycles pentagonaux et heptagonaux) identiques [5].

De nos jours, la nanotexture des carbones turbostratiques, comme par exemple les matrices de pyrocarbone présentes dans la plupart des composites C/C industriels [6], est généralement décrite à l'aide des images en franges de réseau, obtenue en Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM) [7]. Bien que les informations collectées sur ces images n'aient eu pendant des années qu'un caractère qualitatif, de nouvelles approches d'analyse d'images permettent d'obtenir des descriptions de plus en plus précises de la nanotexture de ces matériaux [8-11].

Nous présentons ici la méthode de reconstruction atomistique guidée image (IGAR) permettant de construire des modèles atomistiques cohérents avec les images HRTEM dans le cas de matériaux nanotexturés et orthotropes [12]. Les deux étapes principales de cette approche : (i) la synthèse d'analogues 3D des images HRTEM 2D sous l'hypothèse d'orthotropie du matériau ; et (ii) le recuit simulé en dynamique moléculaire

d'un système d'atomes de carbone en interaction et soumis à l'effet d'un champ extérieur donné par l'image « HRTEM » 3D, sont décrits dans un premier temps. Cette méthode est ensuite appliquée aux images HRTEM d'un pyrocarbone laminaire rugueux, tel que préparé, et après traitement thermique induisant une graphitisation partielle du matériau.

### **DESCRIPTION DE LA METHODE IGAR:**

#### **Analyse et Synthèse d'images :**

Afin de synthétiser des images 3D analogues des images HRTEM 2D nous utilisons une approche pyramidale originale d'analyse/synthèse d'images, dérivée d'une approche standard 2D [13]. Cette nouvelle procédure se décompose en trois étapes :

- i) Dans un premier temps les images HRTEM sont décomposées en un ensemble de sous-bandes multi-résolution par décomposition pyramidale [13]. Chaque sous-bande subit une analyse statistique afin de déterminer un jeu pyramidal de statistiques 2D du premier (moyenne, variance, skewness, kurtosis) et second (coefficients d'autocorrélation) ordre. Ces analyses sont effectuées sur les images HRTEM expérimentales après application de filtres radiaux et directionnels qui permettent de supprimer les artefacts à basses fréquences (gradients de fond) et à hautes fréquences (bruit). Cette étape de filtrage a également l'avantage de rendre les images périodiques aux limites, une propriété requise pour les étapes suivantes (synthèse 3D et simulation atomistique).
- ii) Les données statistiques 2D ainsi récoltées sont ensuite étendues en 3D sous l'hypothèse d'orthotropie du matériau pour produire une collection pyramidale de données statistiques 3D.
- iii) Finalement, les données statistiques 3D sont utilisées afin de synthétiser un bloc image 3D par une méthode itérative fondée sur un algorithme de descente de gradient.

La principale difficulté de cette approche est en fait de déterminer les coefficients d'autocorrélation 3D,  $r_{3D}(x,y,z)$ , à partir des coefficients d'autocorrélation de référence  $r_{2D}(u,v)$  mesurés sur les images expérimentales. Ces données statistiques décrivent en fait la relation de dépendance entre deux pixels (respectivement voxels) dans une texture (respectivement une texture solide). Dans le cas des carbones pré-graphitiques denses, l'anisotropie de la nanotexture provient de la propriété d'orthotropie de ces matériaux. C'est à dire que toutes les vues 2D dont l'un des axes correspond à la direction d'orthotropie, c'est à dire la direction d'empilement des plans de graphène, possèdent les mêmes propriétés statistiques. Par exemple la direction d'orthotropie des images HRTEM 2D et 3D représentées figure 1 est la direction verticale.

Considérons que l'image de référence ait pour système de coordonnées  $(O,x,z)$  où  $x$  et  $z$  correspondent aux directions horizontales et verticales et où  $O$  définit l'origine. Si  $y$  est la direction permettant de définir le repère orthonormal  $(O,x,y,z)$  alors les coefficients d'autocorrélation 3D peuvent être obtenus à partir des coefficients 2D à l'aide de :

$$r_{3D}(x, y, z) = r_{3D}^{sph}(\rho, \theta, \varphi) \underset{\text{orthotropie}}{=} r_{3D}^{sph}(\rho, 0, \varphi) = r_{2D}^{pol}(\rho, \varphi) = r_{2D}(\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi). \quad (1)$$

En d'autres termes,  $r_{3D}(x,y,z)$  peut être déduit de  $r_{2D}(u,v)$  par interpolation.

Une fois obtenues, les statistiques 3D doivent être imposées à un bloc image 3D, initialement aléatoire, par une approche ad-hoc multi-résolution. Cela doit bien sûr se faire selon un schéma de décomposition pyramidale adapté à la nanotexture anisotrope considérée. En fait, chaque sous-bande 3D doit être liée à une sous-bande 2D spécifique afin que l'imposition des coefficients d'autocorrélation des sous-bandes 2D aux sous-bandes 3D ait un sens.

Soit  $B_{3D}(\omega)$  un des filtres fréquentiels utilisés dans la décomposition pyramidale 3D, afin d'extraire une sous-bande particulière, et  $\omega$  une fréquence 3D –  $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$  et  $(\omega_\rho, \omega_\theta, \omega_\varphi)$  sont ses expressions en coordonnées cartésiennes et sphériques. Comme pour les coefficients d'autocorrélation, les expressions des filtres 3D ne doivent pas dépendre de  $\theta$  :

$$B_{3D}(\omega) = B_{3D}(\omega_x, \omega_y, \omega_z) = B_{3D}^{sph}(\omega_\rho, \omega_\theta, \omega_\varphi) = B_{3D}^{sph}(\omega_\rho, 0, \omega_\varphi) = B_{2D}^{pol}(\omega_\rho, \omega_\varphi) = B_{2D}(\omega_\rho \cos \omega_\varphi, \omega_\rho \sin \omega_\varphi) \quad (2)$$

Là encore, les filtres 3D sont déduits des filtres 2D par interpolation.

#### **Reconstruction atomistique :**

Partant des images HRTEM 3D, une boîte cubique et périodique est remplie, aléatoirement mais en évitant les recouvrements, d'atomes à la composition et densité souhaitée. Les interactions entre atomes, dans le cas de systèmes composés de carbone (et éventuellement d'hydrogène), sont décrites par le potentiel REBO [14] :

$$V^{REBO} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (3)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes,  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ ,  $f_c(r)$  est une fonction d'atténuation qui varie de 1 à 0 entre  $r = 1.7 \text{ \AA}$  et  $r = 2 \text{ \AA}$ ,  $V_R(r)$  et  $V_A(r)$  sont les termes répulsif et attractif de paire du potentiel et  $b_{ij}$  est un paramètre décrivant l'ordre de liaison entre les atomes  $i$  et  $j$ . En fait,  $b_{ij}$  varie en fonction de l'environnement local des atomes  $i$  et  $j$  afin de reproduire les différents états de liaison du carbone ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , radical, etc...) ainsi que la rupture ou la formation des liaisons.

L'originalité de la méthode IGAR consiste à ajouter à ce potentiel interatomique un potentiel d'interaction entre l'image 3D et les atomes (de carbone dans notre cas) afin d'attirer ces derniers dans des zones particulières du volume (les zones sombres du bloc image 3D). Ce potentiel est pris ici comme une simple fonction linéaire du niveau de gris de l'image 3D :

$$V^{HRTEM} = \sum_{i=1}^N k_{im} I(\mathbf{r}_i) \quad (4)$$

où  $k_{im}$  est un coefficient de proportionnalité et  $I(\mathbf{r}_i)$  est le niveau de gris (variant de 0 dans les zones noires à 1 dans les zones blanches) associé à la position  $\mathbf{r}_i$  de l'atome  $i$ .

Ce système est ensuite simulé par dynamique moléculaire en résolvant numériquement les équations de Newton

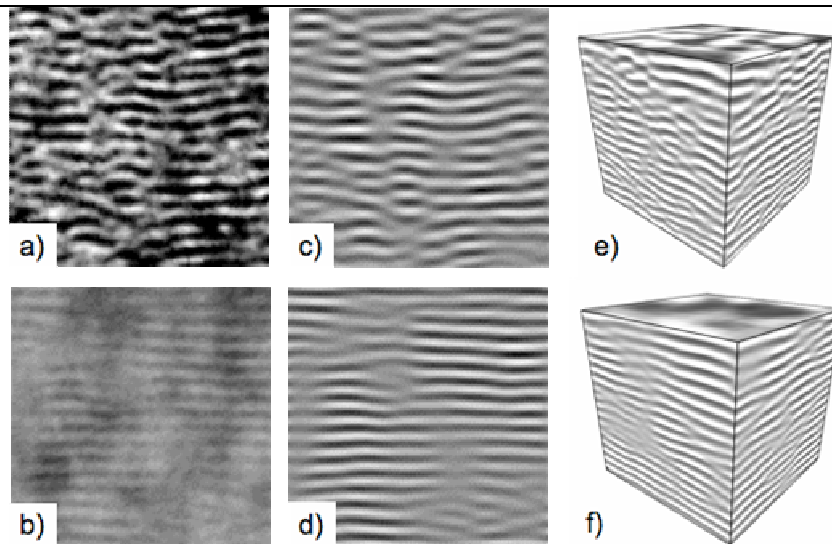
$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \text{ et } \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = - \frac{d[V^{REBO} + V^{HRTEM}]}{d\mathbf{r}_i} \quad (5)$$

où  $\mathbf{p}_i$  représente la quantité de mouvement de l'atome  $i$ . Au cours de la simulation, initiée avec un jeu de  $\mathbf{p}_i$  distribués selon une statistique de Maxwell-Boltzmann à très haute température, la température est « lentement » ramenée à température ambiante en abaissant progressivement la température de référence du thermostat d'Andersen [15].

La structure obtenue est ensuite relaxée en dynamique moléculaire à 300 K pendant quelques picosecondes en substituant le potentiel AIREBO [16] aux deux termes  $V^{REBO}$  et  $V^{HRTEM}$ . Cette étape permet essentiellement de relaxer l'empilement des plans de graphène (en supprimant le potentiel image et en incluant les interactions de van der Waals, contenues dans AIREBO et pas dans REBO) tout en maintenant les liaisons chimiques formées au cours de la reconstruction (la chimie étant gelée à cette température).

### **APPLICATION A UN pyC LAMINAIRE RUGUEUX :**

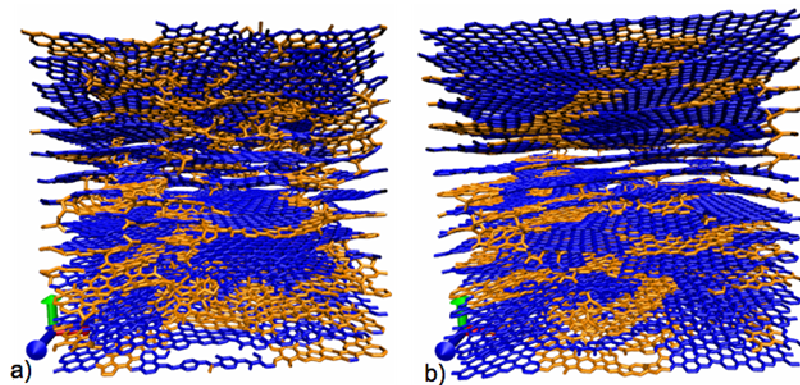
Nous présentons maintenant l'application de cette méthodologie au cas d'un pyC laminaire rugueux. Les images HRTEM brutes de ce carbone tel que préparé (AP) et après traitement thermique (HT) sont représentées Figs 1a (AP) et 1b (HT). Les images après application du filtre passe-haut et passe-bas sont données Figs 1c (AP) et 1d (HT) et les images HRTEM-3D synthétisées à partir des données statistiques collectées sur les images 1c et 1d sont données Figs 1e et 1f. La synthèse fut effectuée avec une décomposition pyramidale à trois niveaux et quatre orientations. Les fonctions d'autocorrélation ont été prises sur un voisinage 7x7.



**Figure 1 :** Images HRTEM expérimentales (a, b), filtrées (c, d) et issues de la synthèse 3D (e, f) d'un pyrocarbone laminaire rugueux tel que préparé (haut – a, c, e) et après traitement thermique (bas – b, d, f).

On constate, qualitativement, que les images 3D de synthèse reproduisent bien les propriétés des images 2D filtrées. Ainsi les franges 1D observées en 2D sur le pyC AP Fig 1c (respectivement HT Fig 1d) sont très similaires aux franges 2D observées observées Fig 1e (respectivement 1f). Elles représentent également bien les différences nanotexturales entre les deux matériaux, à savoir que le pyC AP présente des franges très ondulées et de courte extension alors que celles du pyC HT sont plus longues et planes.

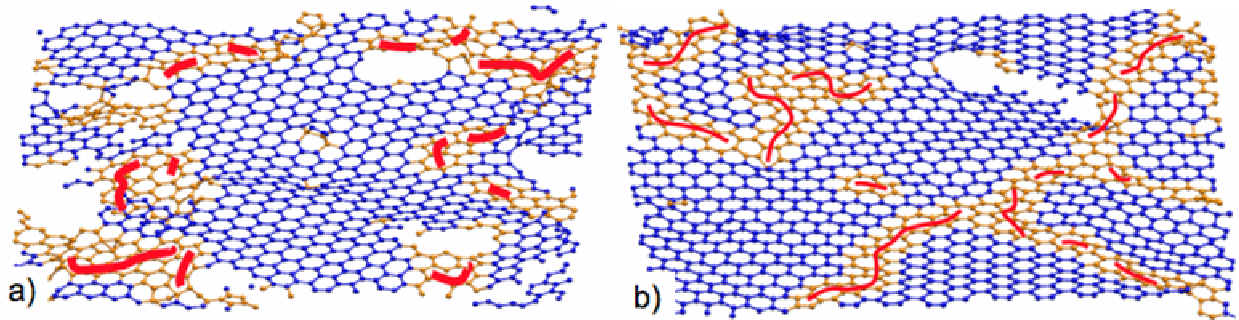
A partir de ces images 3D contenant en moyenne 16 (AP) et 17 franges (HT) nous avons généré des configurations de carbone pur et aléatoire à la densité de  $2.1 \text{ g/cm}^3$  et avec une distance  $d_{002} = 0.35 \text{ nm}$ . Ces configurations contiennent donc respectivement 18507 (AP) et 22198 (HT) atomes de carbones. Les simulations de recuit simulé sont effectuées avec une valeur de  $k_{im} = 2 \text{ eV}$  (Eq. 4), c'est-à-dire que le potentiel du à l'image 3D (VHRTEM) ressenti par un atome de carbone est au maximum de l'ordre d'une liaison C-C. Au cours de la simulation la température est abaissée de 8000 K jusqu'à 300 K selon le processus de tremp non uniforme suivant :  $125 \text{ K/ps}$  ( $T > 7000 \text{ K}$ ),  $25 \text{ K/ps}$  ( $7000 \text{ K} \geq T > 6000 \text{ K}$ ),  $5 \text{ K/ps}$  ( $6000 \text{ K} \geq T > 5000 \text{ K}$ ),  $1 \text{ K/ps}$  ( $5000 \text{ K} \geq T > 4000 \text{ K}$ ),  $5 \text{ K/ps}$  ( $4000 \text{ K} \geq T > 3000 \text{ K}$ ),  $25 \text{ K/ps}$  ( $3000 \text{ K} \geq T > 2000 \text{ K}$ ) et  $125 \text{ K/ps}$  ( $2000 \text{ K} \geq T$ ). Ce processus, présentant la vitesse de tremp la plus lente ( $1 \text{ K/ps}$ ) au voisinage du point de fusion du carbone donne des énergies finales inférieures à celles obtenues avec une tremp uniforme, bien plus coûteuse en calculs, à  $2 \text{ K/ps}$  (ces tests ont été effectués sur des images de taille inférieure, 13 franges). Les modèles obtenus à l'issue de la reconstruction et après relaxation sont présentés Figure 2.



**Figure 2 :** Modèles atomistiques d'un pyrocarbone laminaire rugueux tel que préparé (a) et après traitement thermique (b) obtenus par reconstruction IGAR. Les liaisons entre atomes présentant des environnements purement hexagonaux sont représentées en bleu, les autres en orange.

Comme on peut voir sur cette figure, les deux modèles, typiques des carbones turbostratiques denses, sont constitués d'un empilement dense et anisotrope de feuillets graphéniques plus ou moins déféctueux. En

accord avec les images HRTEM, on constate immédiatement que les feuilles de carbone du modèle AP (Fig 2a) sont moins étendues, plus courbées et plus interconnectées entre elles, que celles du modèle HT (Fig 2b). L'analyse structurale effectuée sur ces modèles montre que l'hybridation des atomes de carbone est essentiellement  $sp^2$  (à respectivement 97 et 99 % pour les modèles AP et HT), le restant étant constitué de carbones  $sp^3$  ainsi que quelques traces d'hybridation  $sp$ . Une analyse de cycles, limitée aux atomes  $sp^2$ , montre que les deux modèles sont majoritairement formés de cycles hexagonaux (88,6 et 88,9 % pour les carbones AP et HT), les autres cycles étant principalement des pentagones (5,5 et 5,4 %) et heptagones (5,7 et 5,5 %). On note également la présence de quelques octogones (autour de 0.2 %), un défaut bien connu dans les feuilles de graphène et qui résulte généralement de la reconstruction d'une double lacune. Même si ces pourcentages de cycles non hexagonaux (autour de 11 % dans les deux cas) paraissent légèrement élevés – il est d'ailleurs probable qu'ils diminueraient en utilisant une vitesse de trempe plus lente – ils révèlent des éléments intéressants sur la physico-chimie de ces carbones pré-graphitiques. En particulier, il n'est pas anodin d'obtenir des proportions équivalentes de pentagones et d'heptagones dans ces structures. Afin d'expliquer ce point nous montrons Figure 3 deux feuilles de carbone caractéristiques des modèles AP (Fig 3a) et HT (Fig 3b).



**Figure 3 :** Feuilles de carbone issues des modèles de pyC AP (a) et HT (b). Les paires et les réseaux de paires pentagone/heptagone sont mis en évidence par des traits pleins rouges.

La encore, on peut se rendre compte immédiatement que le modèle AP présente des feuilles carbonées plus défectueuses (en termes de dislocations vis, situées au niveau des trous Fig 3) et plus ondulées que celles du pyC HT. Par contre, on voit bien que ces deux modèles ont pour point commun d'être constitués de domaines aromatiques nanométriques bien organisés (représentés en bleu Figs 2 et 3), connectés entre eux par des « joints de grain » constitués de zones à forte concentration de pentagones et d'heptagones ainsi que par des dislocations vis (en orange Figs 2 et 3). De plus, comme mis en évidence par les traits rouges Figs 3a et 3b, ces cycles pentagonaux et heptagonaux ne sont pas isolés dans les feuillet, mais sont en général regroupés en paires pentagone/heptagone (P/H), en lignes de paires P/H ou même en réseau de paires P/H, expliquant que pentagones et heptagones se retrouvent en proportion identiques dans ces structures. La présence de ces paires (connues depuis longtemps au travers du défaut de Stone-Thrower-Wales) permet de conserver des structures relativement planes, caractéristiques des carbones turbostratiques. D'ailleurs, l'existence de lignes de défaut P/H comme possible initiateur de dislocation dans le graphène vient d'être récemment proposée [17]. Sans entrer dans le quantitatif, et en se souvenant que ces deux modèles ont des proportions quasi identiques de cycles non hexagonaux, on note en observant les deux feuillet représentés Fig 3, que celui correspondant au modèle HT (Fig 3b) possède de longues lignes de défaut, compatible avec sa faible courbure, alors que le feuillet AP (Fig 3a), plus courbé, montre de nombreuses paires isolées et des lignes de défaut composées au maximum de deux paires P/H.

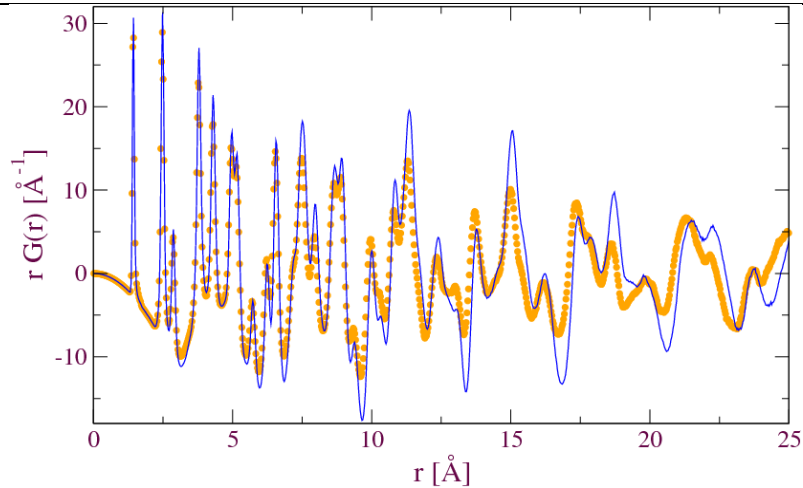
Afin de pousser un peu plus loin cette analyse et pour quantifier en partie les différences structurales existant entre les deux modèles nous avons calculé leur fonction de distribution de paires (PDF) définie par :

$$G(r) = 4\pi\rho_0 r [g(r) - 1] \quad (5)$$

où  $r$  est la distance interatomique,  $\rho_0$  est la densité numérique ( $N/V$ ) et  $g(r)$  est la fonction de distribution de paires atomiques définissant la probabilité normalisée de trouver deux atomes de carbone à la distance  $r$  l'un de l'autre.

$$g(r) = \frac{1}{\rho_0 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (6)$$

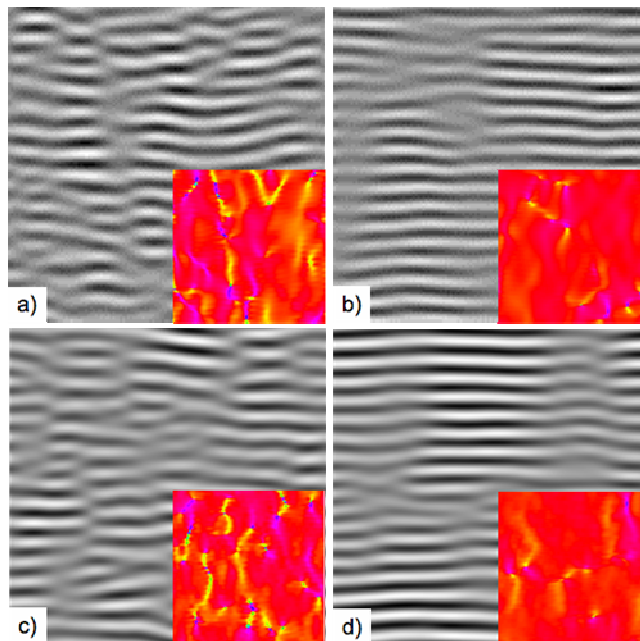
La fonction  $r.G(r)$  est présentée Figure 4 pour les deux modèles.



**Figure 4:** Fonction de distribution de paires des modèles AP (disques oranges) et HT (trait bleu).

Comme on peut le voir, les deux fonctions sont quasiment identiques à courtes distances ( $r < 1 \text{ nm}$ ) car l'environnement très local des atomes est très proche dans ces deux modèles (mêmes hybridations, mêmes pourcentages d'hexagones, de pentagones, d'heptagones, etc ...). Au delà de cette distance les deux fonctions, bien que présentant les mêmes pics, commencent à se différencier, les pics du modèle HT devenant plus prononcés que ceux du modèle AP. Cela traduit bien entendu le caractère plus ordonné de ce matériau, déjà mentionné lors de la description qualitative (Figs 2 et 3) de la structure, à cette échelle mésoscopique.

Finalement, retournant là où tout a commencé, nous montrons Figure 5 les clichés HRTEM simulés, à l'aide du logiciel NCEMSS [18], à partir des modèles atomistiques AP (Fig 5c) et HT (Fig 5d). Sont également présentées sur cette figure (pour comparaison) les images expérimentales après filtrage (Figs 5a et 5b) et les cartes d'orientation de gradient (insérées en bas à droite de chaque image).



**Figure 5 :** Images HRTEM expérimentales après application d'un filtre passe-haut et passe-bas des pyCs AP(a) et HT(b) (identiques aux images Figs 1c et 1d) ; Images HRTEM simulées à partir des modèles atomistiques AP (c) et HT(d). Les inserts en bas à droite sont les cartes d'orientation du gradient de l'image (le rouge indiquant la direction verticale).

On voit clairement sur cette figure que les images simulées, respectivement Figs 5c et 5d pour les modèles AP et HT sont statistiquement extrêmement similaires aux images expérimentales (Figs 5a et 5b), en termes de longueur, d'ondulation et de cohérence des franges de réseau. Il en va de même pour les cartes d'orientation.

**CONCLUSION:**

Nous avons présenté la méthode IGAR qui permet de reconstruire des modèles atomiques de carbones turbostratiques denses à partir de leurs images de franges de réseau en microscopie électronique en transmission haute résolution. Cette méthode a été ensuite appliquée à deux images de pyrocarbone laminaire rugueux : la première correspondant à un matériau tel que préparé et la seconde à un matériau partiellement graphité à l'aide d'un traitement thermique. Les modèles obtenus ici sont bien trop rudimentaires pour être vraiment caractéristiques des matériaux réels. Il faudrait pour cela modéliser des systèmes de taille supérieure, inclure quelques pourcents d'hydrogène et faire varier densité, taux d'hydrogène et distance  $d_{002}$  en fonction du taux de traitement thermique. Néanmoins les modèles reconstruits dans ce travail semblent être de très bonne qualité et apportent de nombreux éclairages sur ce sujet épineux.

En effet, l'utilisation de cette nouvelle approche nous a permis de construire des modèles de ces matériaux avec une qualité structurale et nanotexturale évidente. Les structures obtenues sont des carbones graphitiques ( $sp^2$  à plus de 97 %) denses, composé majoritairement de cycles aromatiques hexagonaux (86 %) et dont les principaux défauts sont constitués de cycles pentagonaux et heptagonaux (connus comme les principaux défauts, avec des hybridations  $sp^3$ ) dans ce type de matériaux. En regardant de près les feuillets graphéniques composant ces matériaux nous avons expliqué les différences nanotexturales (extension et ondulation des franges) observées sur les images HRTEM en termes de présence de dislocations « vis » et de répartition des cycles  $sp^2$  non hexagonaux. En particulier, il semblerait que si l'existence de nombreux sites non hexagonaux dans des carbones turbostratiques denses est possible, elle nécessite que pentagones et heptagones soient présents en quantités similaires et regroupés par paires (notées paires P/H ici). La structure des feuillets sera d'autant plus plane que ces paires se regrouperont pour former des lignes ou des réseaux de défauts P/F, formant ainsi des joints de grains entre domaines aromatiques.

**Références:**

- [1] M. T. Dove, M. G. Tucker, S. A. Wells, D. A. Keen, Reverse Monte Carlo methods, *EMU Notes in Mineralogy*, **4**, 59-82, 2002.
- [2] P. Zetterström, S. Urbonaitė, F. Lindberg, R.G. Delaplane, J. Leis, G. Svensson, Reverse Monte Carlo studies of nanoporous carbon from TiC. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, 3509–3524, 2005.
- [3] V. Petkov, R. G. Difrancesco, S. J. L. Billinge, M. Acharya, H. C. Foley. Local structure of nanoporous carbons. *Phil. Mag. B*, **79**, 1519–1530, 1999.
- [4] M. Acharya, M. S. Strano, J. P. Mathews, S. J. L. Billinge, V. Petkov, S. Subramoney, H. C. Foley, Simulation of nanoporous carbons: A chemically constrained structure. *Phil. Mag. B*, **79**, 1499–1518, 1999.
- [5] M. A. Smith, H. C. Foley, R. F. Lobo, A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon, *Carbon*, **42**, 2041–2048, 2004.
- [6] G. L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand, CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surf. Coat. Technol.*, **188-189**, 241-249, 2004.
- [7] A. Oberlin, Pyrocarbons, *Carbon*, **40**, 7-24, 2002.
- [8] H. S. Shim, R. H. Hurt, N. Y. C. Yang, A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons, *Carbon*, **38**, 29-45, 2000.
- [9] J. N. Rouzaud, C. Clinard, Quantitative high-resolution transmission electron microscopy: a promising tool for carbon materials characterization, *Fuel Process. Technol.*, **77-78**, 229–235, 2002.
- [10] C. Germain, J. P. Da Costa, O. Lavielle, P. Baylou, Multiscale estimation of vector field anisotropy application to texture characterization, *Signal Process.*, **83**, 1487-1503, 2003.
- [11] J. P. Da Costa, C. Germain, P. Baylou, M. Cataldi, An image analysis approach for the structural characterization of pyrocarbons, in *Proceedings of Composite Testing*, 2004.
- [12] J. M. Leyssale, J. P. Da Costa, C. Germain, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, An Image Guided Atomistic Reconstruction of pyrolytic carbons, *App Phys Lett.*, **95**, 231912, 2009.
- [13] J. Portilla, E. P. Simoncelli, A Parametric Texture Model Based on Joint Statistics of Complex Wavelet Coefficients, *Int. J. Comput. Vis.*, **40**, 49-70, 2000.
- [14] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 783–802, 2002.
- [15] M. P. Allen, D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, *Oxford University Press*, Oxford, 1987.
- [16] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison, A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions, *J. Chem. Phys.* **112**, 6472, 2000.
- [17] O. V. Yazyev, S. G. Louie, Topological defects in graphene : Dislocations and grain boundaries, *Phys. Rev. B*, **81**, 195420, 2010.
- [18] R. Kilaas, Interactive software for simulation of high resolution TEM images, in : *Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Annual Conference of the Microbeam Analysis Society*, 1987.